

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JUILLET 1934.

PRÉSIDENTE DE M. HENRI DOUVILLÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** dépose sur le bureau une brochure intitulée *Jubilé du Professeur A. D'ARSONVAL, 27 mai 1933.*

PHYSIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur une usine flottante Claude-Boucherot.*

Note de M. **GEORGES CLAUDE.**

J'ai indiqué précédemment (1) mon intention de réaliser une première usine Claude-Boucherot sur un bateau de 10 000 tonnes de déplacement et 6500 tonnes de port en lourd, le *Tunisie*, et d'y installer également la fabrication de la glace grâce aux conditions techniques excellentes qu'y permettra la présence à bord de l'eau très froide des profondeurs.

L'installation de ce bateau est actuellement à peu près terminée par les soins des *Ateliers et Chantiers de France*, et j'ai eu le plaisir d'y recevoir, le 28 juillet, quelques-uns de nos Confrères, avant son départ imminent vers les côtes brésiliennes.

Je crois utile de donner ci-après les principales caractéristiques de ces installations.

Tout d'abord, il faut remarquer que le tube vertical sous-marin ne sera pas fixé au bateau; il faut que celui-ci puisse s'en dégager en cas de tempête: amarré au fond de la mer par un caisson lourdement chargé, le tube sera suspendu à un *flotteur* présen-

(1) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 567.

tant un grand excès de flottabilité qui dotera l'ensemble d'une grande rigidité verticale. Grâce à celle-ci, le bateau pourra s'amarrer sur le flotteur comme sur un solide corps mort et puiser l'eau froide dans le tube par une liaison facilement amovible. Le dessus du flotteur étant à 15^m sous l'eau, l'ensemble (tube, flotteur) sera à l'abri de la tempête. Le dispositif d'amarrage, spécialement étudié par MM. Milne et Gardie, est tel que le bateau, maintenu debout à la lame, pourra prendre les mouvements que lui infligeront la houle ou les vagues. On estime, en effet, que l'usine pourra fonctionner même par mer assez agitée.

Une sphère en tôle de 9^m de diamètre constituera le flotteur. Un puits central y permettra le passage du tube, constitué par des tôles soudées de 3^{mm},5 dans le haut, 3^{mm} dans le bas. Diamètre du tube : 3^m,50, profondeur atteinte 700^m, ce qui, dans les mers à cet égard privilégiées du Brésil, lui suffira pour ramener de l'eau à 5°C. Le tube, formé de tronçons de 6^m que réuniront des brides épaisses munies de 100 boulons, sera descendu dans la mer élément par élément, grâce à un puissant appareil de levage installé commodément sur la solide plate-forme que constituera la partie supérieure du flotteur.

L'usine thermique proprement dite comporte une enceinte cylindrique de 25^m de long et de 6^m de diamètre, placée au-dessus du pont supérieur, son axe horizontal à 10^m environ au-dessus du niveau de la mer. Le vide sera maintenu dans cette enceinte par l'extracteur centrifuge des gaz dissous, étudié pour moi par notre regretté Confrère Rateau (¹). Ainsi l'eau chaude et l'eau froide monteront dans cette enceinte, sous l'action du vide, par des colonnes barométriques, aidées d'ailleurs dans leur circulation par des pompes centrifuges.

Avant d'entrer dans l'enceinte, cette eau froide et cette eau chaude traverseront des dégazeurs reliés aux étages supérieurs de l'extracteur des gaz.

L'enceinte, constituée par des tôles soudées de 12^{mm}, est divisée, par des cloisons transversales qui augmentent sa solidité, en quatre compartiments d'ébullition et cinq compartiments de condensation. Les torrents de vapeur produits dans chacun des compartiments d'ébullition par l'eau de surface, qui éclatera, en quelque sorte, à son entrée dans le vide, passeront par des ouvertures circulaires de 2^m,50 de diamètre, pratiquées au haut des cloisons, cette vapeur étant en effet aspirée par l'eau froide qui circule dans les deux compartiments de condensation adjacents. Cette vapeur actionnera, en passant, des turbines placées dans ces ouvertures. Il y aura donc huit turbines, placées sur un arbre unique et elles donneront chacune 275 kw pour un écart de températures eau chaude-eau froide de 22°. Ces turbines ont été réalisées, sur nos desseins, par les Établissements Malicet et Blin. En bouts d'arbres, extérieurement à l'enceinte, sont placés un alternateur de 800 kw et un compresseur rotatif d'ammoniacque de 1300 kw. L'eau chaude sera prise en surface de la mer par un tuyau de 2^m de diamètre, dans lequel puiseront les pompes, à raison de deux par compartiment d'ébullition. L'eau froide sera semblablement puisée par des pompes dans une conduite de 2^m de diamètre, aboutissant au puits d'eau froide de 3^m de diamètre, connecté lui-même au tube sous-marin par un tuyau de toile en accordéon prévu pour la légère dépression,

(¹) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1778.

et aisément amovible par scaphandrier. Débit d'eau chaude prévu pour la pleine charge : $6 \text{ m}^3/\text{s}$; d'eau froide : $5 \text{ m}^3/\text{s}$. L'eau usagée sera renvoyée à la mer sous la surface par un collecteur unique de $2^{\text{m}},80$ de diamètre.

Une partie de la condensation se fera par mélange, le reste par des condenseurs à surface : ceux-ci fourniront l'eau distillée, dont la nécessité apparaîtra ci-après.

Une turbine auxiliaire, actionnée par les chaudières du bateau et attelée à un alter-nateur de 250 kw, fournira l'énergie nécessaire pour le démarrage de l'usine.

Aussitôt terminée l'installation du tube sur la côte brésilienne, en un lieu qui sera déterminé par l'appareil Langevin à ultrasons du bord, on procédera à la mise en route et à l'essai en charge au moins partielle de l'usine thermique ci-dessus, indépendamment de l'utilisation de l'énergie produite. C'est seulement après qu'on aura cette usine bien en main et que les mesures nécessaires auront été faites, qu'on passera au démarrage de l'usine d'utilisation de l'énergie, dont je vais parler.

C'est qu'en effet, comme je l'ai dit (*loc. cit.*), ma conception d'une usine sur bateau a entraîné une sujétion. Cette usine sur bateau est trop peu importante pour qu'on puisse songer à envoyer à la côte l'énergie produite. Il faut utiliser *sur place* cette énergie. Or, parlant d'une application spécialement indiquée en ces régions, la fabrication de la glace destinée à *lutter contre la chaleur* pour améliorer la vie, j'ai dit que la mer y aura la particularité précieuse et très curieuse d'agir, en quelque sorte, au second degré. Non seulement, en effet, la mer sera la source de l'énergie, mais elle permettra de l'utiliser incomparablement mieux qu'on pourrait le faire à terre.

En effet, le nombre de frigories que peut produire l'unité d'énergie dépend de l'écart de températures qu'on doit réaliser. Or, dans les usines à glace de cette région, on ne dispose que d'eau à 25 ou 30° , d'où un écart de températures de plus de 35° pour la fabrication de la glace, tandis que cet écart ne sera que de 12 à 15° sur mon bateau, grâce à la présence de l'eau du fond à 5° . De là des rendements de glace *triples* de ceux possibles sur la côte.

La production frigorifique sera assurée par un compresseur rotatif d'ammoniaque réalisé par la Maison Rateau, aspirant à $3,3 \text{ atm}$ absolus et refoulant au condenseur à $5,8 \text{ atm}$ abs. seulement, grâce au refroidissement par l'eau du fond. Le rendement effectif ressortira ainsi au chiffre remarquable de 8000 frigories par kw-h *mécanique* appliqué sur l'arbre, l'énergie mécanique étant en effet fournie ici directement, sans aucune transformation, par les turbines génératrices.

Le compresseur aspirera l'ammoniaque en voie d'évaporation dans deux congélateurs très spéciaux. Chacun de ces congélateurs comporte une virole cylindrique de $5^{\text{m}},50$ de diamètre, fermée haut et bas de deux plaques tubulaires en acier de 4^{cm} d'épaisseur, fortement entretoisées. Dans ces plaques sont dudojnés 12 000 tubes *tronconiques*

de 1^m,40 de long, 24^{mm} de diamètre dans le bas et 30^{mm} dans le haut, dans lesquels l'eau se congèlera.

Le congélateur se continue au-dessus de la plaque tubulaire supérieure en un réservoir de 2^m de haut, plein d'eau distillée glacée venant des condenseurs à surface. L'eau remplira donc automatiquement les tubes. La congélation s'effectuera en un temps très court, 15 à 20 minutes, grâce aux faibles dimensions des tubes. On refoulera alors dans l'ammoniaque liquide du congélateur l'ammoniaque gazeuse et chaude refoulée par le compresseur Rateau. La liquéfaction de ce gaz relèvera rapidement, en 2 ou 3 minutes, la température du bain au-dessus de zéro, ce qui déterminera le décollement des *cierges* de glace, qui remonteront à la surface du réservoir d'eau; là, ils seront happés par des râteaux vers un tapis roulant qui les déversera dans le chaland en chargement. Pendant ce temps, les tubes se trouvant automatiquement chargés en eau, une nouvelle congélation recommencera, et ainsi de suite, à raison de trois opérations par heure, si nos prévisions sont correctes.

Ainsi seront réduites à leur extrême limite les manipulations, malgré la production considérable, les deux congélateurs étant capables de 1000 tonnes de glace en 24 heures. Ceci n'est cependant que la *moitié* de la puissance de production permise par l'usine thermique et que compléteront, pour l'avenir, en cas de succès, deux autres congélateurs.

J'ajouterai que le bateau prêt à l'exploitation, coûtera 9 millions; qu'une seconde édition coûterait évidemment moins cher, soit au plus 8 millions. Mais ceci est à la fois le prix de l'usine de force motrice et de l'usine d'utilisation. La part de celle-ci est d'environ 2,5 millions. Reste pour l'usine Claude-Boucherot 5,5 millions pour 2000 kw environ, soit 3000^{fr} le kw.

Si donc les résultats espérés sont obtenus, on voit que le prix de moins de 2000^{fr} par kw que j'ai avancé pour les grosses usines de l'avenir semble justifié.

Je remercie pour leur précieux concours le Directeur des *Chantiers de France*, M. Lefol et ses collaborateurs MM. Feyzeau, Gardie et Milne, qui ont dû résoudre avec nous un certain nombre de problèmes inaccoutumés. Je remercie également mes collaborateurs Congy et Daimé.

J'ai confié le commandement du bateau à M. Rallier du Baty, ancien collaborateur du D^r Charcot. La direction de l'usine thermique et frigorifique sera assurée par M. Daimé, dont j'ai déjà dit les tours de force dans mes essais de Cuba. Enfin, grâce à la Société *L'Air liquide*, je serai assuré des services de M. Le Rouge, qui, depuis 20 ans, a été un de mes meilleurs collaborateurs dans mes travaux sur l'air liquide et la synthèse de l'ammoniaque.

Le départ du *Tunisie* est prévu pour le 15 août, si rien ne vient s'y opposer.

PHYSIQUE INDUSTRIELLE. — *Une visite au Tunisie*; par M. d'ARSONVAL.

La description, pourtant si claire de notre Confrère Georges Claude, ne donne qu'une faible idée de l'émotion que cause la visite détaillée de sa nouvelle usine flottante pour l'utilisation de l'énergie thermique des mers.

Cette émotion, je l'ai éprouvée samedi en visitant à Dunkerque le *Tunisie* avec quelques-uns de nos Confrères qui l'ont partagée.

Une fois de plus je me suis rendu compte des difficultés que doit vaincre le savant pour passer du laboratoire à l'usine, de l'idée scientifique à sa réalisation industrielle.

Une fois de plus j'ai vu combien l'Académie avait eu raison de suivre ceux d'entre nous qui, pour augmenter son prestige, lui conseillaient de créer une Section spéciale des applications de la science à l'industrie.

Toute idée nouvelle, dans le domaine de l'invention, doit lutter, pour sa réalisation, et contre la matière et contre les hommes.

Le problème le plus compliqué paraît toujours simple quand il est résolu.

Mais avant d'en arriver là il a fallu passer par trois étapes qui n'ont pas été épargnées à notre Confrère pour la plupart de ses si originales inventions.

Première étape. — L'idée est déclarée irréalisable pour un tas de bonnes raisons que suggère en foule notre inertie cérébrale endormie sur des théories devenues classiques.

Deuxième étape. — Si l'auteur montre par quelques expériences bien conduites que son idée n'est pas en contradiction avec les faits; mais, elle n'est pas nouvelle, lui dit-on alors, et l'on cherche à lui opposer des antériorités plus ou moins justifiées qui diminuent son mérite ou le découragent.

Troisième étape. — L'idée a reçu une application devenue pratique et familière au public. Mais alors cette idée paraît tellement évidente qu'il n'y a plus aucun mérite à l'avoir réalisée. Il fallait y penser, voilà tout, dit-on à l'auteur.

Eh bien, j'ai de bonnes raisons personnelles d'affirmer qu'il ne suffit pas d'émettre une idée pour la réaliser.

Claude a rappelé ici même que j'avais émis l'idée d'utiliser l'énergie thermique des mers il y a cinquante ans passés (en 1881). Il y avait quelque

mérite de sa part puisqu'il avait déjà résolu le problème, à sa façon, avant de connaître ma publication.

Mais, sans Claude et son collaborateur, mon idée dormirait encore. Le vrai père est donc celui qui féconde, celui qui réalise. Laissons à l'émetteur le titre de *parrain* s'il tient au nouveau-né.

Voilà la première impression que m'a causé la visite du *Tunisie*.

Il en est une seconde : c'est l'utilité, la bienfaisance même dirai-je, des obstacles à vaincre pour qu'un homme, né pour l'action, puisse donner toute sa mesure. Cette usine flottante en a soulevé de nombreux et des plus difficiles à surmonter. Ils l'ont été par Claude avec une simplicité qui a fait l'admiration de connaisseurs tels que ceux qui dirigent les chantiers de France. M. Le Fol, mon très aimable cicérone dans cette visite, n'a cessé de me dire avec une modestie charmante combien se trouvaient honorés ses ingénieurs et lui-même d'une collaboration avec notre Confrère.

Enfin la troisième impression que j'ai rapporté de mon voyage à Dunkerque c'est que l'idée de l'aide que l'industriel doit au savant, et, réciproquement, fait de sensibles progrès.

L'argent gagné par les applications de la science doit, en partie, aider à son développement ultérieur.

C'est une pensée généreuse que notre Confrère met une fois de plus en pratique et pour laquelle je lui souhaite beaucoup de plagiaires.

Les vœux de l'Académie des Sciences accompagnent celui de ses membres qui a déjà tant fait pour son bon renom à l'étranger.

M. CH. LALLEMAND fait hommage à l'Académie de diverses publications à la rédaction desquelles il a collaboré, savoir :

1° Un compte rendu de l'*Inauguration de la Statue de LAPLACE* à Beaumont-en-Auge, le 3 juillet 1932.

2° Un exposé historique des travaux du *Nivellement général de la France*, de 1878 à 1927.

3° Un compte rendu de la *Cinquième Assemblée générale de l'Union géodésique et géophysique internationale*, réunie à Lisbonne en septembre 1933.

CORRESPONDANCE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries de Dirichlet à exposants linéairement indépendants.* Note (1) de M. NATAN ARONSZAJN, présentée par M. Hadamard.

Le but de la Note présente est de démontrer un théorème général concernant les séries de Dirichlet

$$(1) \quad f(s) = \sum a_n e^{-\lambda_n s} \quad (0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots \rightarrow \infty),$$

à exposants linéairement indépendants (2). Ce théorème renferme comme cas très particuliers certains théorèmes de H. Bohr (3) et de Mandelbrojt (4).

Nous aurons besoin de la notion suivante : soit \mathcal{O} un domaine ouvert, simplement connexe, contenu dans le demi-plan $\sigma > 0$. Nous dirons que la suite des exposants λ_n correspond au domaine \mathcal{O} , si, pour toute série (1) aux exposants λ_n , admettant une abscisse de convergence absolue et telle que la fonction $f(s)$ définie par cette série est prolongeable et bornée dans \mathcal{O} , les coefficients $|a_n|$ sont bornés.

Voici quelques exemples :

I. Soit \mathcal{O} le demi-plan $\sigma > 0$. On démontre alors facilement que toute suite d'exposants correspond à ce domaine \mathcal{O} .

II. Soit \mathcal{O} le domaine $\mathcal{O}(\lambda)$ (5) de Mandelbrojt. D'après un théorème de M. Mandelbrojt (6), toute suite $\{\lambda_n\}$ telle qu'aucune différence $\lambda_{n'} - \lambda_n$ n'est un entier, correspond au domaine $\mathcal{O}(\lambda)$.

III. Soit \mathcal{O} un domaine compris dans un demi-plan $\sigma > \sigma' > 0$. On démontre alors sans peine qu'il n'existe aucune suite $\{\lambda_n\}$ correspondant à \mathcal{O} .

(1) Séance du 23 juillet 1934.

(2) C'est-à-dire tels qu'il n'existe aucune relation $m_1 \lambda_1 + \dots + m_k \lambda_k = 0$ avec des coefficients m_j entiers.

(3) *Acta math.*, 36, 1913, p. 197.

(4) *Bull. Soc. math.*, 60, 1932, p. 208.

(5) Pour la définition de $\mathcal{O}(\lambda)$, comp. MANDELPROJT, *loc. cit.*, p. 209. Ce domaine est contenu dans le demi-plan $\sigma > 0$ et contient le demi-plan $\sigma > \lambda$.

(6) *Loc. cit.*, p. 211.

Nous pouvons maintenant énoncer notre théorème :

Supposons que la série (1) à exposants linéairement indépendants admet une abscisse de convergence absolue. Supposons ensuite que toutes les combinaisons linéaires $m_1\lambda_{i_1} + \dots + m_k\lambda_{i_k}$ avec des m_k naturels, ordonnées par ordre de grandeur, forment une suite $\{\mu_r\}$ correspondant à un domaine \mathcal{O} du genre considéré plus haut. Dans ces conditions, si la fonction $u = f(s)$ est prolongeable d'une manière méromorphe dans tout le domaine \mathcal{O} et n'y prend pas trois valeurs u_1, u_2 et u_3 différentes de 0 (¹), la série (1) converge absolument dans tout le demi-plan $\sigma > 0$ et ses valeurs dans ce demi-plan appartiennent au cercle $|u| < \min |u_v|$.

Démonstration. — On peut déduire de la fonction inverse à la fonction modulaire, par une homographie convenable, une fonction $\chi(u)$ prolongeable sur tout chemin du plan u évitant les trois points u_1, u_2 et u_3 , et telle que $|\chi(u)| < 1$.

Dans un petit voisinage de $u = 0$, choisissons une branche de $\chi(u)$ et développons-la en série de Taylor

$$(2) \quad \chi(u) = \sum A_n u^n.$$

Le rayon de convergence de (2) est évidemment $= \min |u_v|$, d'où

$$(3) \quad \limsup_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{A_n} = \frac{1}{\min |u_v|}.$$

D'après nos hypothèses, il existe un $\sigma' > 0$ tel que $\sum |a_n| e^{-\lambda_n \sigma'} < \min |u_v|$. Pour $\sigma > \sigma'$, on a alors $|f(s)| < \min |u_v|$ et l'on peut écrire

$$\chi[f(s)] = \sum A_n [f(s)]^n.$$

D'après les propriétés de σ' on vérifie aisément que, pour $\sigma > \sigma'$, on peut même développer

$$(4) \quad \chi[f(s)] = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \sum_{m_1 + \dots + m_k = n} \frac{n!}{m_1! \dots m_k!} (a_{i_1})^{m_1} \dots (a_{i_k})^{m_k} e^{-s(m_1\lambda_{i_1} + \dots + m_k\lambda_{i_k})},$$

où la série double est absolument convergente.

Les λ_n étant linéairement indépendants, la série (4) peut s'écrire sous la forme $\sum b_r e^{-\mu_r s}$, où les μ_r sont de la forme $\sum m_j \lambda_{i_j}$ et les b_r de la forme

$$A_n \frac{n!}{m_1! \dots m_k!} a_{i_1}^{m_1} \dots a_{i_k}^{m_k}.$$

(¹) Dont une peut être $= \infty$ dans quel cas $f(s)$ est holomorphe dans \mathcal{O} .

D'après nos hypothèses, $\chi[f(s)]$ est prolongeable dans \mathcal{O} et l'on y a $|\chi[f(s)]| < 1$. La suite $\{\mu_r\}$ correspond au domaine \mathcal{O} , donc

$$(5) \quad \left| A_n \frac{n!}{m_1! \dots m_k!} a_{l_1}^{m_1} \dots a_{l_k}^{m_k} \right| < M, \text{ pour un } M \text{ constant.}$$

Fixons k et les l_j . Prenons k nombres positifs $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k$ avec $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_k = 1$. Pour chaque n posons $m_j = En\alpha_j$ ⁽¹⁾ pour $j = 1, 2, \dots, (k-1)$ et $m_k = n - (m_1 + m_2 + \dots + m_{k-1})$.

Il est clair que $\lim_{n \rightarrow \infty} m_j/n = \alpha_j$ pour $j = 1, 2, \dots, k$. D'après la formule de Stirling, on trouve ensuite que

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{n!}{m_1! \dots m_k!}} = \alpha_1^{-\alpha_1} \dots \alpha_k^{-\alpha_k},$$

donc, d'après (3) et (5), il s'ensuit

$$(6) \quad \frac{1}{\min |u_v|} \alpha_1^{-\alpha_1} \dots \alpha_k^{-\alpha_k} |a_{l_1}|^{\alpha_1} \dots |a_{l_k}|^{\alpha_k} \leq 1.$$

En posant maintenant $\alpha_j = \frac{|a_{l_j}|}{|a_{l_1}| + |a_{l_2}| + \dots + |a_{l_k}|}$ ⁽²⁾ on tire de (6) directement que $|a_{l_1}| + |a_{l_2}| + \dots + |a_{l_k}| \leq \min |u_v|$. Les entiers k et l_j pouvant être choisis arbitrairement, on en déduit, pour $\sigma > 0$,

$$|f(s)| \leq \sum |a_n| e^{-\lambda_n \sigma} < \sum |a_n| \leq \min |u_v|. \quad \text{C. Q. F. D.}$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur le calcul effectif des polynômes d'approximation de Tchebichef.* Note ⁽³⁾ de M. **EUGÈNE REMES**, présentée par M. Émile Borel.

Nous supposons, comme dans une Note antérieure ⁽⁴⁾, qu'il s'agit de l'approximation d'une fonction continue $f(x)$ dans un intervalle continu (a, b) , les raisonnements se généralisant en réalité, plus ou moins immédiatement, pour d'autres problèmes variés. On cherche un polynôme $\pi_n(x)$ de degré $\leq n$, tel que le maximum de $|f(x) - \pi_n(x)|$ dans (a, b) soit le plus petit possible.

Soit $p_n(x)$ un polynôme (non pas d'approximation minimum) de

⁽¹⁾ Ex = le plus grand entier $\leq x$.

⁽²⁾ Nous pouvons évidemment admettre que les a_{l_j} sont différents de 0.

⁽³⁾ Séance du 23 juillet 1934.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2063-2065. En nous rapportant à cette Note dans la suite, nous la désignerons Note I.

degré $\leq n$, tel que la différence $\Delta(x) = f(x) - p_n(x)$ soit de signes alternés en $n+2$ points consécutifs $x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_{n+1}$ de l'intervalle (a, b) . Supposons ces $n+2$ points choisis [$p_n(x)$ étant donné] de telle manière que :

1° la plus petite des $n+2$ quantités $|\Delta(x_i)|$ ait une valeur aussi grande que possible; nous désignerons cette valeur par A , elle dépend évidemment du polynôme $p_n(x)$ lui-même;

2° que la plus grande des $n+2$ quantités $|\Delta(x_i)|$ soit égale au maximum L de $|\Delta(x)|$ dans (a, b) ou, plus généralement, que le plus grand des $n+2$ rapports $|\Delta(x_i)| - A/L - A$ reste au-dessus d'une certaine borne positive fixée par avance.

Remarquons qu'entre les deux nombres A et L et la meilleure approximation ρ subsistent bien les inégalités (cf. la Note I)

$$A < \rho < L.$$

Nous allons définir tout de suite, en nous appuyant sur quelques résultats fondamentaux dus à M. C. de la Vallée Poussin, un simple algorithme, différent de celui qui fut défini dans la Note I, pour déterminer une correction $\Omega_n(x)$ au polynôme $p_n(x)$, sous forme encore d'un polynôme de degré $\leq n$, de telle sorte que, lors d'une application itérative de l'algorithme, on ait $\lim A = \rho$ et, en même temps, $\lim L = \rho$.

L'algorithme en question consistera essentiellement en ce qu'ayant choisi les $n+2$ points $x_0 < x_1 < \dots < x_{n+1}$ conformément aux conditions expliquées ci-dessus, nous prendrons comme correction $\Omega_n(x)$ le polynôme d'approximation minimum de degré $\leq n$ de la fonction $\Delta(x)$ sur l'ensemble des $n+2$ points mentionnés.

La différence entre $f(x)$ et le polynôme corrigé $p_n(x) + \Omega_n(x)$ prendra aux mêmes points x_0, x_1, \dots, x_{n+1} des valeurs à signes alternés et égales en module au nombre ⁽¹⁾

$$\rho' = \frac{a_0 |\Delta(x_0)| + a_1 |\Delta(x_1)| + \dots + a_{n+1} |\Delta(x_{n+1})|}{a_0 + a_1 + \dots + a_{n+1}},$$

où

$$a_i = \frac{1}{[(x_i - x_0)(x_i - x_1) \dots (x_i - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i) \dots (x_{n+1} - x_i)]}.$$

(1) Cf. C. DE LA VALLÉE POUSSIN, *Sur les polynômes d'approximation et la représentation approximative d'un angle*, nos 10-12 (Bull. de l'Acad. Roy. de Belgique, 1910).

φ' est ainsi une moyenne arithmétique généralisée, à poids positifs, des $n+2$ nombres positifs $|\Delta(x_i)|$, donc sa grandeur est intermédiaire entre le plus petit et le plus grand de ces nombres. D'une manière plus précise, aucune des différences $x_i - x_j$ ne pouvant être infiniment petite que simultanément avec A (ce qui peut s'établir le plus simplement à l'aide d'un théorème dû encore à M. de la Vallée Poussin, *op. cit.*, n° 8), il s'ensuit que dans le procédé itératif, que nous avons en vue ici, les poids a_i seront tous contenus entre deux bornes positives fixes. Donc on aura d'abord

$$\rho' - A > \theta(L - A) > \theta(\rho - A),$$

en désignant par θ un certain nombre positif fixe, plus petit que 1. Il s'ensuit qu'en répétant le même algorithme par rapport au polynôme corrigé $p_n(x) + \Omega_n(x)$ et ainsi de suite, la différence $\varphi - A$ tendra vers zéro, du moins en progression géométrique. Or, en même temps, on aura aussi $L - \varphi > 0$, comme $L - \varphi < L - A < \varphi' - A / \theta < \varphi - A / \theta$.

En prenant l'un quelconque des deux algorithmes, définis l'un dans notre Note I et l'autre dans la présente Note, comme base d'un procédé itératif convergent, on pourra disposer de la marge restante, quant au choix de certains éléments, pour satisfaire simultanément aux exigences essentielles de l'autre algorithme, c'est-à-dire qu'en construisant la correction $\omega_n(x)$ ou $\Omega_n(x)$ on abaissera chaque fois L en haussant en même temps A . C'est par une telle réunion des deux algorithmes qu'on cherchera, en général, à assurer une convergence assez rapide du procédé.

Application. — Le problème de la meilleure approximation de $|x|$ dans l'intervalle $(-1, 1)$ par un polynôme de degré $\leq 2m+1$ est équivalent (cela est connu) au problème de l'approximation de \sqrt{x} dans l'intervalle $(0, 1)$ par un polynôme de degré $\leq m$. Nous avons réalisé le calcul approché des polynômes d'approximation, pour $m=2, 3, 4, 5$, en appliquant l'algorithme exposé dans la présente Note (1). Une approximation de départ était obtenue en construisant le problème d'approximation minimum pour \sqrt{x} sur l'ensemble des $m+2$ points $x_i = 1/2[1 + \cos(\pi - i\pi/m + 1)]$ ($i=0, 1, \dots, m+1$). Ensuite, deux corrections consécutives étaient appliquées en prenant chaque fois, comme points x_0, x_1, \dots, x_{m+1} , les points maxima et minima de $\Delta(x)$, les extrémités de l'intervalle incluses. Ainsi les expressions approchées suivantes des polynômes d'approximation sont

(1) Les calculs sont effectués par trois étudiantes de l'Université de Kiev, M^{lles} Linnik, Kouniavska et Masanovska.

trouvées pour $\|x\|$:

$$\begin{aligned}\pi_2(x) &= 0,067621 + 1,930286x^2 - 1,065522x^4; & L &= 0,067522, \\ \pi_7(x) &= 0,045928 + 2,867830x^2 - 4,177453x^4 + 2,309623x^6; & L &= 0,045936, \\ \pi_9(x) &= 0,034680 + 3,809830x^2 - 10,363280x^4 + 13,719487x^6 - 6,235392x^8; \\ & & L &= 0,034699, \\ \pi_{11}(x) &= 0,027837 + 4,753770x^2 - 20,646839x^4 + 47,776685x^6 - 49,593272x^8 \\ & & & + 18,709656x^{10}; & L &= 0,027853.\end{aligned}$$

La différence $L - \rho$ est trouvée pour toutes les expressions obtenues inférieure à 10^{-5} .

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions entières et méromorphes de deux variables complexes*. Note ⁽¹⁾ de M. **STEFAN BERGMANN**, transmise par M. Élie Cartan.

Nous reprenons ici les notions et les notations précédentes ⁽²⁾.

Soit

$$\mathfrak{F}^2(r) = E[|z_1| = r, |z_2| = Ar^2 \equiv r_2] \quad (3),$$

la surface maximum du bicylindre $\mathfrak{C}(r)$ et posons

$$s^2 = \sum_{r=0}^{\infty} \mathfrak{F}^2(r).$$

Soit \mathfrak{M}^2 la variété-zéro d'une fonction $f = n/p$ méromorphe dans $|z_k| < \infty$ ($k=1, 2$), n et p étant premiers entre eux.

Introduisons les expressions

$$\mathbf{N}[\mathfrak{F}^2(r), f^{-1}] = \mathbf{M}_{\varphi_1} \mathbf{M}_{\varphi_2} [\log |n(r e^{i\varphi_1}, r_2 e^{i\varphi_2})| - \log |n(0,0)|] \quad (4);$$

$$\mathbf{n}[\mathfrak{F}^2(r), f^{-1}] = \frac{d\mathbf{N}}{d \log r}; \quad \mathbf{E}_k[\mathfrak{F}^2(r), f^{-1}] = \int_0^r \frac{d\mathbf{n}}{r^k};$$

$$\mathbf{m}[\mathfrak{F}^2(r), f^{-1}] = \mathbf{M}_{\varphi_1} \mathbf{M}_{\varphi_2} [\log |f(r e^{i\varphi_1}, r_2 e^{i\varphi_2})|],$$

$\mathbf{M}_{\varphi}[\dots]$ désignant la valeur moyenne $(2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} [\dots] d\varphi$.

⁽¹⁾ Séance du 23 juillet 1934.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1743.

⁽³⁾ $E[\dots]$ désigne ici l'ensemble des points $\{z_1, z_2\}$ satisfaisant à la propriété exprimée entre les crochets.

⁽⁴⁾ L'expression \mathbf{N} a déjà été considérée par MM. BLOCH (*Comptes rendus*, 131, 1925, p. 276) et HENRI CARTAN (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1374, et 189, 1929, p. 521).

Soit $g(z, \rho)$ une fonction d'une variable complexe z , régulière dans $|z| \leq r$ et dépendant d'une façon continue de ρ . Soient ensuite $a_s(\rho)$ [$s = 1, 2, \dots, l(\rho)$] les points zéros de g , situés dans $|z| \leq r$. Nous désignerons leur nombre $l(\rho)$ par $\nu[r; g(z, \rho)]$, la somme $\sum \log |a_s(\rho)|$ par $\mathcal{L}[r; g(z, \rho)]$ et $d\mathcal{L}/d \log \rho$ par $\mathfrak{S}[\rho; r; g(z, \rho)]$. On a (en général)

$$n[\mathfrak{F}^2(r), f^{-1}] = \mathbf{M}_{\varphi_2} \nu[r; n(z, r_2 e^{i\varphi_2})] - \alpha \mathfrak{S}[r_2; r; n(z, r_2 e^{i\varphi_2})] + \alpha \nu[r_2; n(0, z_1)].$$

Posons

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}_{\Delta}^1 &= E[A | z_1, z_2 | z_2| \leq \Delta], & \mathfrak{G}_{\Delta}^2 &= E[A | z_1 | z_2| \leq \Delta], \\ r^3 &= E[\arg z_2 = \varphi_2 = \text{const.}], & \mathfrak{F}_{\Delta}^1 &= \mathfrak{G}_{\Delta}^1 \cdot r^3, & \mathfrak{F}_{\Delta}^2 &= \mathfrak{G}_{\Delta}^2 \cdot r^3 \quad (1). \end{aligned}$$

On peut présenter \mathfrak{H}^2 au voisinage de chaque point $\{z_1^0, z_2^0\} \subset \mathfrak{G}_{\Delta}^1$ sous la forme

$$z_1 = a_k(z_2), \quad a_k(z_2) = z_1^0 + \beta(z_2 - z_2^0)^{1/k} + \dots$$

l_k étant rationnel. Il nous sera commode d'appeler *points exceptionnels* les points de \mathfrak{H}^2 pour lesquels ou bien $z_1^0 = 0$ ou bien l_k n'est pas un entier.

Soient

$$\{Z_1^s(\varphi_2) = a_k(r_2 e^{i\varphi_2}), Z_2^s = r_2 e^{i\varphi_2}\}$$

les points d'intersection de \mathfrak{H}^2 avec \mathfrak{F}_{Δ}^2 (2). On attache à chacun de ces points un nombre δ_s égal à 1, 0 ou -1 suivant que

$$\frac{d|a_k(r_2 e^{i\varphi_2})|}{dr_2} \text{ est } > 0 \text{ ou } < 0 \quad \left| \frac{r_2}{\Delta} \right|^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3).$$

Soient ξ_2 les points zéros de $n(0, z_2)$ situés dans $|z| \leq \Delta$. En posant $\Delta = \Lambda \sigma^2$, $\mu = \lambda/\alpha$ et en faisant quelques hypothèses sur f , on a

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{\Lambda}[\mathfrak{F}^2(\sigma), f^{-1}] &= \mathbf{M}_{\varphi_2} \left[\sum \delta_s |Z_1^s(\varphi_2)|^{-\lambda} - \lambda^2 \int_0^{\sigma} r^{-(\lambda+1)} \mathcal{L}[r; n(z, r_2 e^{i\varphi_2})] dr \right. \\ &\quad \left. - \alpha \sigma^{-\lambda} \mathfrak{S}[\Delta; \sigma; n(z, \Delta e^{i\varphi_2})] - \lambda \sigma^{-\lambda} \mathcal{L}[\sigma; n(z, e^{i\varphi_2})] \right] \\ &= \alpha \Lambda^{\frac{1}{\alpha}} \sum |z_2^{-1}|^{-\frac{1}{\alpha}} + \sum l_k R_{k, \alpha}, \end{aligned}$$

(1) Le produit $\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{B}$ de deux ensembles \mathfrak{A} et \mathfrak{B} désigne l'ensemble commun de ces deux ensembles.

(2) Nous omettons ici les cas exceptionnels, faciles à déterminer, où l'ensemble $\mathfrak{H}^2 \cdot \mathfrak{F}_{\Delta}^2$ est formé d'un nombre infini de points.

(3) Pour $d|a_k|/dr_2 < 0$, on a $\delta_s = 1$; dans quelques cas exceptionnels on a aussi pour $d|a_k|/dr_2 = 0$, $\delta_s = \pm 1$.

la dernière sommation étant étendue à tous les points exceptionnels, situés dans \mathbb{G}_{Δ}^+ .

En répétant les procédés de MM. Nevanlinna, Valiron et autres, on obtient les résultats suivants :

THÉOREME. — Soit $f(z_1, z_2)$ [$f(0, 0) \neq 0$, $f(0, 0) \neq a$, $f(0, z_2) \neq 0$] une fonction méromorphe dans $|z_k| < \infty$, $k=1, 2$, et régulière au voisinage de $z_k=0$. On a

$$m[\mathcal{F}^2(r), (f-a)^{-1}] - N[\mathcal{F}^2(r), (f-a)^{-1}] = T[\mathcal{F}^2(r), f] + h(r);$$

$$T[\mathcal{F}^2(r), f] = m[\mathcal{F}^2(r), f] + N[\mathcal{F}^2(r), f],$$

$$|h(r)| \leq \left| \log |f(0, 0) - a| \right| + \log^+ |a| + \log 2.$$

Appelons *ordre apparent de f sur s^3* la quantité $\lim_{r \rightarrow \infty} \log T[\mathcal{F}^2(r), f] / \log r$.

Nous retrouvons alors un théorème analogue à celui de M. Hadamard dans la forme de Nevanlinna-Valiron.

THÉOREME. — Si f possède sur s^3 l'ordre apparent λ .

$$N[\mathcal{F}^2(r), (f-a)^{-1}], \quad n[\mathcal{F}^2(r), (f-a)^{-1}], \quad m[\mathcal{F}^2(r), (f-a)^{-1}]$$

sont au plus d'ordre λ , et pour chaque $\gamma > \lambda$, l'expression $\lim_{r \rightarrow \infty} E_{\gamma}[\mathcal{F}^2(r), (f-a)^{-1}]$ existe.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Méthode générale de statistique applicable à des particules indiscernables.* Note (1) de M. **GEORGES ALLARD**, présentée par M. Paul Langevin.

La loi de répartition statistique des molécules d'un gaz peut s'établir de la façon suivante, qui n'est d'ailleurs qu'une extension de la méthode de Planck, et qui permet une analyse plus fine de la répartition que les méthodes maintenant classiques de Bose-Einstein et de Fermi-Dirac.

En reprenant des notations presque classiques, appelons g_i le nombre de cellules d'extension en phase, d'étendue h^3 , correspondant à une énergie E_i ; parmi ces g_i cellules, il y en a g_i^0 qui ne contiennent aucune particule, g_i^1 qui en contiennent une, etc., $g_i^{k_i}$ qui en contiennent k_i , etc. Si, à un certain moment, nous voulons introduire le principe de Pauli, nous le ferons en

(1) Séance du 23 juillet 1934.

écrivait que tous les $g_i^{(k)}$ sont nuls sauf $g_i^{(0)}$ et $g_i^{(1)}$. La probabilité d'une distribution, mesurée par le nombre de complexions correspondant à cette distribution, s'obtiendra en calculant le nombre de façons de répartir les g_i cellules en groupes de $g_i^{(0)}, g_i^{(1)}, \dots$, et en faisant le produit pour toutes les valeurs de l'indice i . On trouve ainsi, pour cette probabilité W en développant les factorielles par la formule de Stirling,

$$\log W = \sum_i g_i \log g_i - \sum_{i,k} g_i^{(k)} \log g_i^{(k)}.$$

Pour trouver la répartition la plus probable, on doit écrire que cette quantité est maximum en tenant compte des relations suivantes :

$$\sum_k g_i^{(k)} = g_i$$

$$\sum_{i,k} k g_i^{(k)} = N \quad (\text{nombre total de particules}),$$

$$\sum_{i,k} k E_i g_i^{(k)} = U \quad (\text{énergie totale}).$$

Cette détermination se fait par les méthodes classiques, et l'on trouve

$$g_i^{(k)} = \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i)},$$

les α_i , β et γ étant des constantes que l'on détermine par les équations de condition précédentes. Cette formule, qui se présente ici comme la relation fondamentale, peut aussi se démontrer, quoique moins simplement, par la méthode de Bose-Einstein par exemple, et joue un rôle important dans l'étude de l'équilibre statistique entre la matière et le rayonnement, comme l'a montré M. Langevin ⁽¹⁾.

Envisageons successivement trois cas particuliers :

1° Le nombre k peut prendre toutes les valeurs possibles de zéro à l'infini. A la condition que $\gamma + \beta E_i$ soit positif, on forme alors facilement la somme

$$g_i = \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_i e^{-k(\gamma + \beta E_i)} = \frac{\alpha_i}{1 - e^{-(\gamma + \beta E_i)}},$$

expression qui donne α_i et d'où l'on peut ensuite tirer le nombre n_i de parti-

(¹) *Cours du Collège de France, 1927.*

cules ayant l'énergie E_i :

$$n_i = \sum_{k=0}^{\infty} k g_i^{(k)} = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} - 1}.$$

On retrouve la formule de répartition de Bose-Einstein.

2° Le nombre k ne peut prendre que les valeurs 0 et 1. On a alors

$$g_i = \alpha_i [1 + e^{-(\gamma + \beta E_i)}],$$

$$n_i = g_i^{(1)} = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} + 1}.$$

On retrouve bien la formule de répartition de Fermi-Dirac.

3° Imaginons un cas dans lequel k pourrait prendre toutes les valeurs entre zéro et un nombre fini q . On trouvera facilement

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \beta E_i} - 1} - \frac{(q+1)g_i}{e^{(q+1)(\gamma + \beta E_i)} - 1}.$$

Il est intéressant de faire successivement $q = 1$ (c'est le cas Fermi-Dirac) et $q = 2$, dans cette dernière équation et de constater qu'il n'y a aucun lien simple entre les deux résultats; l'existence du spin a en effet conduit, dans l'application de la statistique au gaz électronique, à doubler le nombre de cellules d'extension en phase en admettant que chaque cellule ne peut contenir plus d'un électron, ce qui revient à considérer les électrons de spin opposé comme constituant deux gaz parfaitement distincts. On aurait pu penser obtenir le même résultat en ne doublant pas le nombre de cellules, mais en permettant à chacune d'elles de contenir zéro, un ou deux électrons; la formule précédente montre que ce n'est pas vrai.

On peut aussi utiliser cette formule pour l'examen des conditions de validité de la formule de Bose-Einstein. En effet, les nombres $g_i^{(k)}$ décroissant en progression géométrique, il est bien certain que, pour une certaine valeur de k , ce nombre deviendra inférieur à l'unité, ce qui est complètement dépourvu de sens physique; aussi faudrait-il au moins borner les valeurs possibles de k à celles pour lesquelles $g_i^{(k)}$ est supérieur à l'unité. Comme, de plus, l'application de la formule de Stirling suppose que tous les nombres $g_i^{(k)}$ sont *grands*, nous allons rechercher ce que devient la statistique si l'on admet que, pour les cellules d'énergie E_i , le nombre de particules contenues dans une même case ne peut dépasser le nombre q ; tel que

$$g_i^{(q)} = p,$$

p étant un entier relativement grand. Les formules précédentes donnent

immédiatement le résultat

$$n_i = \frac{g_i}{e^{\gamma + \rho E_i} - 1} \left[1 - \frac{p(q_i + 1)}{g_i} \right].$$

On voit que, pour que la formule de Bose-Einstein soit applicable, il faut que $p(q_i + 1)$ soit négligeable devant g_i .

GÉODÉSIE. — *Observations gravimétriques en Malaisie, aux Indes Néerlandaises, au Cambodge et en Cochinchine.* Note de M. **PIERRE LEJAY**, présentée par M. Georges Perrier.

Au cours d'une campagne en Malaisie et dans les Indes Néerlandaises, dont les résultats seront publiés ultérieurement, j'ai vérifié de nouveau l'étalonnage du pendule Holweck-Lejay n° 42 (1). Dans ce but, six stations ont été faites en des points où M. Vening Meinesz avait travaillé. Le tableau ci-dessous donne le nom des stations, la valeur que j'y ai trouvée pour g , la valeur g_1 adoptée par M. Vening Meinesz, enfin la différence en milligals :

Station.	g .	g_1 .	Diff.
Manille.....	978,362	978,362	0
Menado.....	978,209	978,209	0
Ternate.....	978,198	978,187	+ 11
Amboyne.....	978,184	978,184	0
Banda.....	978,266	978,272	- 6
Batavia.....	978,160	978,160	0
»	978,158	978,160	- 2

La moyenne des différences est pratiquement nulle; les deux seules stations qui donnent des différences notables sont des îles volcaniques où il y a tout lieu de croire que le gradient horizontal est assez fort; or, comme M. Vening Meinesz travaillait en sous-marin, il m'était impossible de faire des mesures exactement au même lieu; aux deux stations en question, la distance des points d'observations était environ 2^{km} : il se pourrait qu'une partie de l'écart puisse s'expliquer ainsi.

Quoi qu'il en soit, l'accord est excellent et nous pensons pouvoir poursuivre nos mesures en Extrême-Orient avec une grande sécurité : l'homogénéité de notre réseau et de celui de M. Vening Meinesz est assurée.

(1) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1964.

Dates

Stations.	Lat.	Long.	Alt. (').	8.	1934.	T _a .	g.	g ⁰ .	5 ⁰ .	γ ₀ .	g ₀ —γ ₀ .	g ₀ —γ ₀ .	γ ₀ .	g ₀ —γ ₀ .	g ₀ —γ ₀ .	n.
Saigon.....	10 46,9	106 41,5	12	2,5	20	5,2221	978,228	978,230	978,232	978,210	22	20	978,229	3	1	15 0,2
Cap. St-Jacques...	10 20	107 5	1	"	"	5,2148	978,205	978,205	978,205	978,196	9	9	978,215	—10	—10	15 0,2
Neui Chua Chang.	10 57	107 24	160	"	20	5,2058	978,176	978,208	978,225	978,216	9	—8	978,235	—10	—27	11 0,3
Hon Quan.....	11 39	106 37	130	"	22	5,2216	978,227	978,253	978,267	978,240	27	—13	978,259	—8	—6	12 0,3
Budop.....	11 59	106 48	150	2,7	22	5,2197	978,221	978,251	978,267	978,252	15	—1	978,271	—4	—20	15 0,2
Kratié.....	12 32	106 2	24	2,5	23	5,2367	978,274	978,280	978,284	978,272	—3	—5	978,291	—22	—24	12 0,2
Sambor.....	12 47	105 58	32	"	23	5,2215	978,226	978,242	978,250	978,246	4	—4	978,301	—17	—21	9 0,4
Mimot.....	11 49	106 10	80	"	23	5,2284	978,248	978,251	978,253	978,246	26	24	978,265	—15	—23	11 0,3
Tai Ninh.....	11 18	106 6	15	"	23	5,2179	978,215	978,216	978,216	978,193	23	23	978,212	4	4	12 0,2
Vinh Long.....	10 15	105 58	4	"	24	5,2080	978,183	978,183	978,183	978,165	18	18	978,184	—1	—1	15 0,4
Bac Lieu.....	9 17,5	105 44	1	"	25	5,2033	978,165	978,166	978,166	978,149	17	17	978,168	—2	—2	16 0,2
Nam Can.....	8 48	105 4	5	"	26	5,2112	978,193	978,194	978,194	978,172	22	22	978,191	3	3	9 0,3
Soc Trang.....	9 35	105 59	5	"	1 ^{er} mars	5,2168	978,211	978,213	978,213	978,196	17	17	978,215	—2	—2	9 0,4
Quang Vinh Duc..	10 20	105 28	8	"	7	5,2138	978,201	978,204	978,206	978,198	8	6	978,217	—11	—13	11 0,3
Ha Tien.....	10 23,5	104 30	15	"	7	5,2116	978,195	978,200	978,203	978,190	13	10	978,209	—6	—9	12 0,3
Hou Tren.....	10 10	104 35	26	"	8	5,1408	977,961	978,161	978,270	978,204	66	—43	978,223	47	—62	9 0,3
Bokor.....	10 36	104 5	1000	2,6	8	5,2146	978,204	978,205	978,205	978,204	1	1	978,223	—18	—18	11 0,4
Kempot.....	10 36,5	104 12	3	2,5	9	5,2130	978,199	978,200	978,201	978,218	—17	—18	978,237	—36	—37	9 0,3
Takeo.....	11	104 47	7	"	9	5,2257	978,240	978,243	978,244	978,237	7	6	978,256	—12	—13	12 0,2
Phnom Penh.....	11 34	104 56	13	"	9	5,2323	978,260	978,263	978,264	978,261	3	2	978,280	—16	—17	9 0,2
Kompong Chhang.	12 15	104 40	13	"	10	5,2319	978,259	978,263	978,265	978,253	—8	—10	978,292	—27	—29	9 0,2
Pursat.....	12 33	103 52	20	"	10	5,2422	978,291	978,295	978,297	978,294	3	1	978,313	—16	—18	9 0,2
Battambang.....	13 6	103 12	20	"	10	5,2489	978,312	978,317	978,320	978,314	6	3	978,333	—13	—16	9 0,3
Sisophon.....	13 35	103 4	25	"	11	5,2420	978,291	978,295	978,297	978,309	—12	—14	978,328	—31	—33	9 0,4
Puok.....	13 27	103 45	20	"	14	5,2421	978,291	978,295	978,299	978,296	3	0	978,315	—16	—19	9 0,3
Spean praptos.....	13 7	104 21	25	"	15	5,2393	978,282	978,302	978,312	978,305	7	—3	978,324	—12	—22	9 0,2
Rovieng.....	13 21	105 7	100	"	16	5,2516	978,320	978,330	978,340	978,330	—10	—17	978,368	—28	—36	9 0,3
Prah Viehar (bas).	14 25	104 42	67	2,7	17	5,2480	978,319	978,324	978,387	978,350	37	—30	978,368	19	—48	9 0,2
" (sommets).	14 26	104 42	625	"	17	5,2116	978,195	978,300	978,332	978,323	9	1	978,342	—10	—18	12 0,2
Melouprey.....	13 49	105 16	72	2,5	18	5,2381	978,279	978,293	978,300	978,307	—7	—14	978,326	—26	—33	9 0,1
Pra Kan.....	13 24	104 63	68	"	18	5,3354	978,270	978,273	978,275	978,280	—5	—7	978,299	—24	—26	14 0,3
Kompong Thom...	12 43	104 53	16	"	19	5,2328	978,262	978,277	978,285	978,265	20	12	978,284	1	—7	12 0,3
Prak Kak.....	12 20	105 36	75	"	21	5,2214	978,226	978,228	978,230	978,210	20	18	978,229	1	—1	9 0,3
Saigon.....	10 46,9	106 41,5	12	"	22	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

(¹) Les altitudes en chiffres gras sont douteuses et par suite les anomalies correspondantes.

Si nous rappelons, d'autre part ⁽¹⁾, que l'étalonnage primitif du gravimètre était en partie basé sur des valeurs obtenues par M. Shinjo à Singapour (différence + 1 milligal), à Hong-Kong (différence - 2 milligals), et à Zi-Ka-Wei (différence 0), nous pouvons conclure que nos mesures se raccordent également bien avec les mesures japonaises, et qu'il n'existe pas de différence systématique entre les trois grands réseaux établis dans nos régions.

Cette vérification terminée, j'ai fait en Indochine 32 déterminations nouvelles, couvrant la presque totalité du Cambodge et de la Cochinchine. Le tableau ci-contre donne les valeurs conclues pour chaque station en conservant les notations d'une Note précédente ⁽¹⁾.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Polymorphisme dans les couches monomoléculaires d'acides gras à la surface de l'eau*. Note ⁽²⁾ de M. D. G. DERVICHIAN, présentée par M. Jean Perrin.

L'étude aux rayons X des acides gras montre l'existence de plusieurs formes cristallines (Piper, Malkin et Austin). Un même acide présente pour la période de stratification deux, trois ou quatre valeurs différentes. On admet que cette période correspond à la hauteur de deux molécules placées bout à bout par leurs groupements CH_3 . Les plans réflecteurs contiendraient les groupements COOH de la double tranche de molécules parallèles.

Les recherches sur les couches monomoléculaires étalées sur l'eau avaient montré (Langmuir, Marcelin) que, dans l'état condensé, leur épaisseur correspondait à la moitié de ces grandes périodes. Un examen plus détaillé des films solides permet d'y retrouver trois formes de structure qui donnent dans chaque cas les dimensions correspondant à celles trouvées par la diffraction des rayons X.

Les isothermes de ces couches présentent, aux fortes compressions, une partie rectiligne à pente raide qui, extrapolée jusqu'aux pressions nulles, permet de trouver une surface qui est la même pour tous les acides de la série (Langmuir). Adam a montré que, suivant que le support du film est de l'eau distillée ou légèrement acide, la pente de la droite a deux valeurs différentes et les surfaces disponibles par molécule sont de 20-21 ou

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 905.

⁽²⁾ Séance du 23 juillet 1934.

de $23\text{--}24 \text{ \AA}^2$. D'après Adam, les molécules étant orientées perpendiculairement à la surface, le groupement acide fixé à l'eau (Langmuir), il y aurait deux modes de tassement. Dans l'un, les groupements COOH (têtes) seraient dans le même plan (24 \AA^2), dans l'autre, certaines molécules plongeant davantage, les têtes des voisines seraient encastrées entre les chaînes adjacentes, d'où un « empaquetage » plus serré (20 \AA^2).

Quelle que soit l'explication, ces deux modes de tassement doivent correspondre aux différents modes de cristallisation observés aux rayons X. En admettant que les molécules sont parallèles dans la maille cristalline, on peut calculer la surface disponible par molécule dans chaque plan réflecteur : quotient du volume moléculaire par la hauteur de la molécule (demi-intervalle). On trouve pour six acides différents, de C_{10} à C_{20} normal, des surfaces comprises, pour la forme A, entre $19,7$ et $20,5 \text{ \AA}^2$, B, entre $20,8$ et $21,4$, C, $23,0\text{--}24,0$.

Les valeurs des surfaces, obtenues par extrapolation des courbes de pressions superficielles, ne sont qu'approximatives. Pour les obtenir le plus sûrement, j'ai repris, en la perfectionnant, une méthode de Devaux :

Un cadre fermé en mica paraffiné, flottant à la surface de la cuve, comprend une partie élargie où l'on dépose les gouttes de solution benzénique. Une fois le solvant évaporé, on balaye la surface avec un jet d'air de façon à faire passer tout le film dans la partie rétrécie du cadre, laquelle porte une graduation. Quelques grains de talc suffisent à délimiter la couche. La lisière est maintenue rectiligne par un jet d'air *le plus faible possible*, et on lit sur le bord du cadre la surface occupée. On en déduit la surface par molécule.

Nous disons que le film est *fluide*, si les grains de talc tourbillonnent sous le jet d'air sans se rassembler, *solide*, s'ils participent à des mouvements d'ensemble, leurs distances restant constantes. Dans ce dernier cas, la surface, régulièrement saupoudrée, se brise, sous un jet d'air vertical, en plages entières dont le talc souligne les arêtes vives.

Les surfaces moléculaires trouvées avec l'acide stéarique, sur des supports différents, se groupent autour des trois valeurs : 20 , 21 et 24 \AA^2 , le passage d'une forme à l'autre étant discontinu.

Support.	Surf. mol. en \AA^2 .	Aspect.
1. Région acide, allant de l'eau distillée à $\text{HCl N}/500$ (7 séries de mesures).....	$19,8$ à $20,5$	solide
2. Région acide, $\text{HCl N}/1000$ à $\text{N}/100$ (4 séries de mesures).	$23,5$ à 24	sol. ou fluide
3. Région basique, eau distillée à $\text{NaOH N}/100$ (7 séries de mesures).....	$20,9$ à $21,4$	solide
La température variant de 14 à 25° n'intervient pas.		

J'ai montré précédemment ⁽¹⁾ que l'on trouve dans les films liquides des dimensions moléculaires égales à celles du corps liquide ordinaire. Aux grandes dilutions (Adam et Jessop), la pression superficielle et la surface sont reliées par la relation $P.S = R.T$ ($R =$ constante des gaz parfaits). Donc, de l'état gazeux aux différents modes de cristallisation, en passant par la liquéfaction, nous constatons un parallélisme tant qualitatif que quantitatif. Enfin, les films solides, à partir d'une température (bien inférieure à la température de fusion), deviennent fluides et subissent une « expansion » (Labrouste); expansion qui est d'ailleurs fonction de la pression superficielle et de la nature du support ⁽²⁾. De 24 \AA^2 , la surface limite croît rapidement avec la température : les molécules subissent un relâchement progressif avant d'atteindre la température de fusion proprement dite. Cet état, intermédiaire entre les états cristallin et liquide, ne peut correspondre qu'aux « cristaux liquides » de Lehman, ou état *mésomorphe* (G. Friedel).

La notion d'homologie permet de tirer encore une conclusion. Les molécules, bien que beaucoup plus redressées lorsqu'elles occupent 20 au lieu de 21 ou de 24 \AA^2 , ne sont pas verticales (Müller). L'étude aux rayons X donne comme angle d'inclinaison environ 50° , 60° et 68° respectivement pour les formes C, B et A. La distance entre chaînes carbonées restant la même pour les différentes formes, la surface de la base du prisme varie avec l'inclinaison des arêtes, mais la section droite est constante.

Au lieu d'une terminologie nouvelle, je proposerais d'utiliser pour désigner les états des couches monomoléculaires les dénominations déjà existantes : gaz, liquide, état mesomorphe, et solide. Il existe des isothermes de *vaporisation* et de *sublimation*.

MAGNÉTISME. — *Variation thermique du facteur démagnétisant structural dans le nickel et le cobalt.* Note ⁽³⁾ de M. THÉODORE KAHAN, transmise par M. Pierre Weiss.

J'ai eu l'occasion, au cours de mes recherches sur l'aimantation initiale des ferromagnétiques, d'étudier d'un manière approfondie la variation

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2129 et 2294; *J. de Chim. phys.*, 30, 1933, p. 468.

⁽²⁾ ADAM et MILLER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 142, 1933, p. 401. La concentration en HCl ou NaOH augmentant, la pellicule solide devient fluide et la surface limite prend des valeurs nettement supérieures.

⁽³⁾ Séance du 23 juillet 1934.

thermique du facteur démagnétisant structural ⁽¹⁾ d'éprouvettes cylindriques de 10^{cm} de long et de diamètre inférieur ou égal à 0^{cm},1.

Le principe de la méthode est le suivant. On sait que le tronçon initial de la courbe d'aimantation dite idéale ou anhystérétique se confond, en l'absence du champ démagnétisant, avec l'axe des aimantations. J'ai supposé qu'en présence d'un tel champ que celui-ci provienne de la forme géométrique de l'éprouvette ou de sa structure intime, le tronçon initial de cette courbe idéale correspond encore à un champ magnétique interne nul. On peut dès lors déterminer le facteur démagnétisant total, géométrique plus structural, en mesurant l'inclinaison du tronçon initial rectiligne de la courbe idéale contre l'axe des aimantations. Toutes mes mesures ont été effectuées magnétométriquement. La seule difficulté expérimentale consistait à obtenir une désaimantation très continue en courant alternatif progressivement décroissant. Je ne décrirai pas ici l'installation et les appareils de désaimantation conçus spécialement à cet effet ⁽²⁾ et me bornerai à donner les résultats et les données numériques obtenus.

J'ai étudié plusieurs échantillons de nickel de même provenance ⁽³⁾ et de pureté chimique identique, mais ayant subi des traitements mécaniques et thermiques très variés. (Pour le traitement et la nomenclature des échantillons voir le Mémoire.)

Ni A.

t° C.	N _{total} .	N _{geom.}	N _{struct.}
16.....	0,0067	0,0043	0,0024
116.....	0,0064	—	0,0021
142.....	0,0062 ₃	—	0,0019 ₅
178.....	0,0063	—	0,0020
212.....	0,0060 ₅	—	0,0017 ₅
285.....	0,0059	—	0,0016
320.....	0,0055 ₅	—	0,0012 ₅
326.....	0,0055	—	0,0012
340.....	0,0047	—	0,0004

Ni B.

18.....	0,016 ₃	0,0043	0,012
197.....	0,013 ₁	—	0,008 ₈
335.....	0,009 ₃	—	0,005 ₀
342.....	0,008 ₇	—	0,004 ₄

⁽¹⁾ FORRER et MARTAK, *J. de Phys.*, 7^e série, 2, VI, 1931, p. 198.

⁽²⁾ Une description détaillée va paraître dans un autre Recueil.

⁽³⁾ Mond Nickel C° (Angleterre).

Cobalt fondu.

19.....	0,140	0,0033	0,136 ₇
127.....	0,073	—	0,069 ₇
183,5.....	0,041 ₂	—	0,037 ₃
205.....	0,027	—	0,023 ₇
221,5.....	0,020	—	0,016 ₃

Cobalt électrolytique (¹).

20.....	0,0256	0,0014	0,0242
50.....	0,0250	—	0,0236
147.....	0,0122	—	0,0108

Conclusions. — Mes expériences confirment donc l'existence du champ démagnétisant structural par la mise en évidence de sa variation thermique. En effet, le facteur de ce champ décroît quand la température s'élève. Cette propriété le distingue du facteur démagnétisant géométrique qui reste constant par sa nature même. Cependant les données dont on dispose à l'heure actuelle ne permettent pas encore de conclure quant à la nature intime du champ démagnétisant structural.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de la décomposition thermique de la vapeur d'acétaldéhyde.* Note (²) de MORICE LETORT, présentée par M. G. Urbain.

La vitesse d'une réaction $pA + qB + \dots = \dots$ est généralement représentable par $V = -d[A]/dt = k[A]^n[B]^m \dots$, k étant la constante de vitesse, $[A]$, $[B]$, ... les concentrations des corps A, B ... et $(n + m + \dots)$ étant *par définition* l'ordre de la réaction (³). On a montré (⁴) et nous avons vérifié que la réaction se fait suivant l'équation stœchiométrique : $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$. On connaît donc, manométriquement, à chaque instant, la valeur de CH_3CHO . Les tangentes à la courbe donnant la variation de pression en fonction du temps déterminent les vitesses V_0 ,

(¹) Des résultats complémentaires seront publiés dans le Mémoire à paraître.

(²) Séance du 9 juillet 1934.

(³) KASSEL, *Kinetics of Homogeneous Gas Reactions*, 1930, p. 15.

(⁴) IPATJEW, *Ber. d. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 1049; BONE et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 910; HUSHELWOOD et HUTCHINSON, *Proc. Roy. Soc., A*, 111, 1926, p. 380.

V_5 , V_{10} , ... correspondant aux taux de décomposition 0 pour 100, 5 pour 100, 10 pour 100, ... et la courbe $\log V = n \log [\text{CH}^3\text{CHO}] + \text{const.}$, dans le cas où elle est une droite, donne l'ordre n pour le cours de l'expérience considérée. Ce mode de détermination nous paraît plus direct et plus précis que ceux qu'on emploie généralement. La méthode manométrique, dans une fiole en quartz, dans les conditions décrites précédemment ⁽¹⁾, donne une valeur de n voisine de 2,0, mais variant dans d'assez larges limites. Les valeurs extrêmes trouvées, avec notre technique habituelle, sont 1,55 et 2,50; n étant déterminable pour chaque expérience à $\pm 0,1$. Les moyennes sont les suivantes :

T° C.....	564°.	542°, 50.	512°.	493°.	477°.
n (moyenne).....	2,04	1,915	1,835	2,225	2,21
Écart moyen.....	$\pm 0,13$	$\pm 0,17$	$\pm 0,075$	$\pm 0,075$	$\pm 0,085$

Les causes de ces irrégularités ne sont pas complètement élucidées, mais l'état de propreté de la paroi de quartz a une influence certaine. Celle-ci adsorbe des gaz, en particulier CH^3CHO . Les expériences suivantes (à 477° C.) montrent qu'en diminuant la quantité absorbée on observe une augmentation de n et de V_0 .

Expérience en présence de 90 ^{mm} de produits d'une réaction précédente.....	$p_0 = 229,75^{\text{mm}}$	$V_0 = 2,88^{\text{mm/min}}$	$n = 2,30$
Conditions habituelles : fiole évacuée pendant 4 heures à 10^{-5} mm à 477° C.....	227,0	2,75	2,32
Fiole évacuée à 10^{-5} mm et chauffée à 700° C. pendant 48 heures.....	226,5	3,42	3,50
Fiole préalablement lavée à NO^3H fumant et chauffée au rouge vif.....	225,0	4,52	5,55

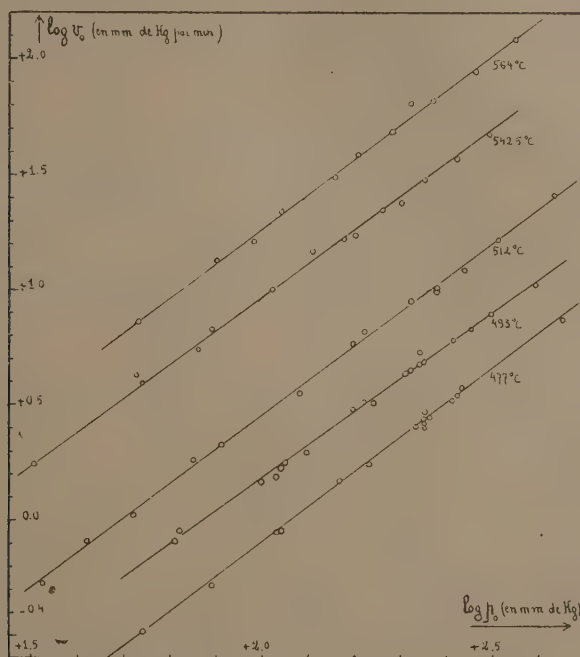
Les résultats publiés à ce sujet ⁽²⁾, admettant tous $n = 2$, ont donc été obtenus dans une fiole à *paroi empoisonnée*. On ne l'avait pas signalé.

Cependant si l'on considère, à température constante, les vitesses V_0 pour différentes pressions initiales p_0 , la pente de la droite $\log V_0 = f(\log p_0)$ fournit aussi une mesure de l'ordre, n_0 , différente de n . Cette valeur n_0 nous semble être l'ordre vrai car V_0 est la seule grandeur expérimentale correspondant à CH^3CHO pur; au cours de la réaction le milieu est un

⁽¹⁾ LETORT, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1042.

⁽²⁾ HINSELWOOD et HUTCHINSON, *loc. cit.*; L. KASSEL, *Journ. of Phys.*, 34, 1930, p. 1166; FLETCHER et HINSELWOOD, *Proc. Roy. Soc., A*, 141, 1933, p. 41.

mélange de CH_3CHO et des produits de décomposition qui ne sont d'ailleurs pas nécessairement identiques à ceux qu'on recueillera. Le graphique



représente les droites $\log V_0 = f(\log p_0)$ qui donnent les valeurs suivantes de n_0 :

T° C.....	564°.	542°, 5.	512°.	493°.	477°.
n_0	1,51	1,47	1,49	1,48	1,52

En moyenne, on a $n_0 = 1,495$. L'ordre vrai de la réaction est donc $3/2$.

En résumé, nous avons montré qu'en appliquant l'équation

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m \dots$$

à la décomposition thermique de CH_3CHO gazeux, on peut calculer deux valeurs de l'ordre : l'une $n_0 = 3/2$, déterminable par les données initiales, p_0 et V_0 ; l'autre n qui rend compte du cours de chaque expérience, moins nettement défini, et qui dépend de l'état de la paroi. Ce fait exige de considérer le processus de réaction comme complexe.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la coagulation des sols hydrophobes par congélation en relation avec la coagulation mécanique.* Note de M. **WILFRIED HELLER**, transmise par M. A. Cotton.

Nous avons montré ⁽¹⁾ qu'un sol hydrophobe se laisse coaguler mécaniquement à une seule condition : la couche double à la surface des granules doit être assez faible ou assez affaiblie par un traitement approprié du sol. Nous avons trouvé qu'un sol d'une stabilité réduite coagule également sous l'action d'autres facteurs qui n'agissent pas sur les sols plus stables. Il y a coagulation par congélation, par dilution et par l'action de la lumière. Dans ce qui suit, nous ne considérerons que la coagulation par congélation (*c'c*).

A. Lottermoser ⁽²⁾ a déjà trouvé que quelques sols inorganiques coagulent par congélation, s'ils sont fortement dialysés. Les résultats suivants le confirment :

TABLEAU I.

Espèce de sol.	Durée de dialyse à la température	Concentration du sol en % Fe.	Effet de la congélation.
	ordinaire.		
FeCl ³ dialysé...	1 jour	0,543	aucun effet
Même sol.....	3 jours	0,339	»
Même sol.....	69 jours	0,433	coagul. quantitative

Lottermoser a également constaté que la coagulation est d'autant plus marquée que la dialyse est plus intense. Cela concorde avec les résultats de l'étude de la coagulation mécanique. Or, il est remarquable que les stabilités critiques (voir la Note citée), à partir desquelles les deux coagulations entrent en action, ne sont pas très différentes. Nous mesurerons la stabilité des sols, comme nous l'avons fait dans la Note déjà citée, en considérant la valeur de coagulation (2 heures mm NaCl) ou le pH.

La limite du pH au-dessous de laquelle une très forte agitation ne produit plus une coagulation mécanique quantitative est à peu près 6,5. Pour la *c. c.* cette limite semble à peu près 6,1. Dans ce dernier cas, elle se trouverait encore un peu plus bas, si la congélation durait plus longtemps.

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1776.

(2) *Ber. d. chem. Ges.*, 41, 1908, p. 3976.

Car la c. c. augmente avec la durée de la congélation. Nos résultats se rapportent à des durées comprises entre un quart d'heure et une heure et à des températures comprises entre -70° et -80° .

TABLEAU II.

Espèce de sol.	Age.	Valeur de coagulation.	pH.	Effet de la congélation.
1. Sol de Graham.....	5 ans	—	1,37	aucun effet
2. »	5 ans 1/2	<600	2,54	»
3. »	20 ans	250	3,05	»
4. »	5 ans 1/2	—	6,12	coagulat. quantit.
5. »	5 ans 1/2	—	6,16	coagulat. partielle
6. FeCl ³ dialysé.....	5 ans	15	—	coagulat. quantit.
7. Fe(NO ³) ³ dialysé....	5 ans 1/2	10	—	»
8. Sol. de α -FeOOH...	5 ans	4-5	6,5-6,7	»

D'après H. Freundlich et S. Loebmann ⁽¹⁾ la coagulation mécanique (c. m.) serait une coagulation qui se produirait à la surface solaire. Les particules, qui ne se réuniraient pas dans l'intérieur même du sol, le font dans la phase superficielle où s'effectue le passage entre la constante diélectrique de l'eau et la constante beaucoup plus petite de l'air. Il n'est pas douteux que cette coagulation à la surface joue un rôle important. Mais des expériences magnétooptiques nous ont paru indiquer qu'elle n'est pas la seule cause de la c. m. Nous admettons aussi que, dans l'intérieur des sols, les particules peuvent se réunir lorsqu'elles se rencontrent en étant animées des grandes vitesses que leur communiquent les courants tourbillonnaires existant dans la solution agitée. Cette réunion se produirait lorsque la déformation de la couche ionique lors d'un tel choc énergétique permettrait un rapprochement des noyaux cristallins des particules jusqu'à une distance critique : celle pour laquelle les forces de London (qui diminuent avec la septième puissance de la distance de deux particules) prédominent.

Ce que produisait l'augmentation de vitesse des particules dans un sol agité s'effectuerait également sous l'influence de la pression de la glace dans laquelle les particules sont enfermées. Que la valeur critique soit plus grande, cela s'expliquerait par la plus grande efficacité de ce rapprochement forcé des particules. Dans le même sens interviendrait la déshy-

(¹) *Koll. Beih.*, 28, 1929, p. 391; *Z. Physik. Chem.*, A, 139, 1928, p. 368.

dratation des particules congelées qui a été déjà étudiée. Rappelons que l'hydratation est également un facteur de *stabilité* ⁽¹⁾.

Reste l'augmentation de la C. C. avec la durée de la congélation. Elle est probablement due à l'agrandissement des particules dans l'agrégat, accompagnée d'une diminution de leur nombre et suivie de leur rapprochement spontané lors du vieillissement de l'agrégat. Rappelons les études récentes de J. M. Kolthoff et Ch. Rosenblum ⁽²⁾ sur le changement de la surface intérieure dans les précipités de sulfate de plomb. Tout cela gêne de plus en plus la peptisation après la liquéfaction de la glace.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la dissociation des phosphates d'ammonium.*

Note de M. **ANDRÉ DE PASSILLÉ**, présentée par M. G. Urbain.

Dissociation du phosphate diammonique. — Cette étude a été faite sur un échantillon de $\text{PO}^4\text{H}(\text{NH}^4)^2$ pulvérisé et parfaitement sec.

Environ 6^s de cet échantillon sont placés dans une ampoule de verre reliée à un manomètre à mercure; l'ampoule est convenablement refroidie pendant que l'on réalise, dans tout le système, un vide de moins de 1/10^e de millimètre.

Les pressions d'équilibre sont alors mesurées au cathétomètre, tandis que l'ampoule est maintenue à température constante dans un thermostat.

Les variations de température pendant la durée d'une opération n'ont jamais dépassé 0°, 05.

Les pressions d'équilibre suivantes ont été mesurées :

°C.	mm	°	mm
90.....	5,7	120.....	27,4
100.....	9,1	124.....	33,8
110.....	16,0	130.....	47,7

De la formule de Nernst

$$\log p = -\frac{Q_0}{4,57T} + 1,75 \log T + 3,3,$$

on déduit pour Q_0 des valeurs oscillant entre 16,43 et 16,69 cal/kg avec une moyenne de 16,60 cal/kg.

⁽¹⁾ Le fait que des sols, qui n'ont pas coagulé par congélation, peuvent se trouver ensuite plus sensibles à l'égard des électrolytes (A.); SUTBIER, F. HEINRICH et J. HUBER, *Koll. Z.*, 29, 1921, p. 287, peut être expliqué par cette déshydratation.

⁽²⁾ *Phys. Review*, 45, 1934, p. 341.

La formule suivante

$$(1) \quad \log p = -\frac{16600}{4,57T} + 1,75 \log T + 3,3$$

traduit donc exactement les résultats et permet de calculer les pressions d'équilibre à des températures pour lesquelles il devient difficile de faire des mesures précises. On trouve ainsi :

^o	^{mm}	^o	^{mm}
50.....	0,2	70.....	1,1
60.....	0,5	80.....	2,3

Phosphate triammonique anhydre. — Ce sel a été préparé en maintenant, sous une pression de 7^{ks} d'ammoniac, du phosphate diammonique finement pulvérisé et parfaitement sec. Au début de l'opération on chauffe à environ 80° C. et l'on abaisse graduellement la température jusqu'à 30° C. à mesure que la réaction progresse.

Les pressions d'équilibre de la réaction réversible ont été mesurées, en utilisant la même technique que pour le phosphate diammonique.

On a trouvé :

^{°C.}	^{mm}	^{o.}	^{mm}
27,5.....	129,0	60.....	1056,8
40.....	294,3	65.....	1324,4
50.....	573,7	70.....	1791,0
55.....	797,7		

De la formule de Nernst on déduit des valeurs de Q_0 comprises entre 11,52 et 11,55 cal/kg, avec une moyenne de 11,54 cal/kg.

Les résultats satisfont donc exactement à l'équation

$$(2) \quad \text{Log } p = -\frac{11540}{4,57T} + 1,75 \text{ Log } T + 3,3.$$

L'écart considérable entre ces derniers résultats et ceux obtenus précédemment par Warren ⁽¹⁾ (733^{mm} à 110° C. et 1177^{mm} à 125°) ne semblait pouvoir être expliqué que par l'existence d'un phosphate d'ammonium encore inconnu, dont la teneur en ammoniac soit comprise entre celle du diammonique et celle du triammonique.

Afin de vérifier l'existence de ce composé, du gaz ammoniac a été soutiré de l'échantillon de triammonique, en quantité suffisante pour que l'équilibre correspondant au tri- ne puisse plus se produire. A partir de ce

(¹) *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1904.

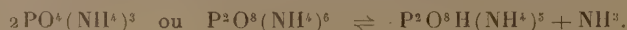
moment, il s'est établi un nouvel équilibre, qui ne correspondait pas au phosphate diammonique, mais bien à un phosphate intermédiaire $(\text{PO}^4\text{H}^3)^2 \cdot 5\text{NH}^3$: le volume d'ammoniac soutiré correspondait à cette transformation. Toute une série de points d'équilibre ont pu être alors obtenus :

°C.	mm	°	mm
70	140	120.....	1249
100.....	525,8	125.....	1554
110.....	839		

Ces points satisfont à l'équation

$$(3) \quad \log p = - \frac{13650}{4,57T} + 1,75 \log T + 3,37$$

En résumé, l'étude de la dissociation du phosphate triammonique démontre l'existence d'un composé $\text{P}^2\text{O}^8\text{H}(\text{NH}^4)^6$ tel que



Les pressions de cet équilibre sont données par l'équation (2).

Ce composé $\text{P}^2\text{O}^8\text{H}(\text{NH}^4)^6$ donne à son tour l'équilibre



dont les pressions satisfont à l'équation (3). (C'est cet équilibre que Warren a certainement mesuré à son insu.)

L'étude de la dissociation du phosphate diammonique a été reprise, et les résultats sont donnés par l'équation (1).

La vérification des chiffres obtenus a été d'ailleurs fournie par l'étude thermochimique des phosphates d'ammonium.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acide ricinique et acide céto-12-stéarique.*

Note de M. **RENÉ PERROTTE**, présentée par M. G. Urbain.

En soumettant à la distillation sèche, dans le vide, du ricinoléate de baryum, Krafft ⁽¹⁾ isola, à côté de méthylhexylcétone, un acide fondant à 81°, de formule brute $\text{C}^{48}\text{H}^{84}\text{O}^2$, isomère de l'acide ricinoléique et qu'il appela acide ricinique.

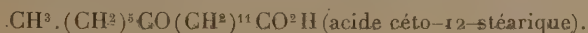
(1) *Ber. deuts. chem. Ges.*, 21, 1891, p. 2736.

Walden (1) confirme l'existence de cet acide, mais ces auteurs ne se prononcent pas sur sa constitution.

J'ai repris le travail de Krafft. Le ricinoléate de baryum est chauffé pendant 2 heures à 250-270° sous une pression de 11^{mm} de mercure. Une huile distille, constituée principalement par de la méthylhexylcétone. Le résidu, décomposé par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, fournit un mélange d'acides d'où l'on peut extraire par fractionnement dans le vide, à côté d'acides non saturés (linoléiques), un acide distillant entre 200 et 215° sous 1^{mm} de pression et fondant à 81° après recristallisation dans l'éther de pétrole.

Son éther méthylique bout à 178-180° sous 0^{mm},8 de pression, et fond à 44°,5-45°.

L'action de l'acide nitrique sur cet acide, décrite par Krafft, permet de penser qu'il s'agit d'un acide cétonique de formule



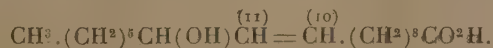
D'autre part, l'étude des conditions de sa formation suggère l'hypothèse que cet acide résulte d'un déplacement de la double liaison dans la molécule de l'acide ricinoléique.

Dans la formule de l'acide ricinoléique généralement admise :

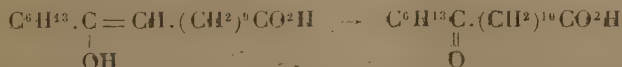


la double liaison, qui occupe normalement la position 9-10 se transporterait sous l'action de la chaleur, successivement dans les positions 10-11 et 11-12.

La méthylhexylcétone dont j'ai plus haut mentionné la formation proviendrait de la coupure de la double liaison en position 10-11 :



En position 11-12, il pourra se produire soit un passage de la forme énolique à la forme cétonique :



(1) *Ber. deuts. chem. Ges.*, 27, 1894, p. 3472.

soit, à température plus élevée, la rupture connue de la double liaison conduisant à la formation d'heptanal et d'acide undécylénique.

Dans le but de vérifier ces hypothèses, j'ai cherché à préparer par d'autres voies l'acide céto-12-stéarique :



En hydrogénant en présence de noir de platine le ricinoléate d'éthyle en solution étherée, j'obtiens l'oxystéarate d'éthyle fondant à 50-51° et déjà signalé ⁽¹⁾.

Oxydé par l'anhydride chromique en solution acétique, cet éther donne un éther céto-stéarique fondant à 34-35° après recristallisation dans l'alcool, et à partir duquel j'ai préparé un acide fondant à 79-80° et un éther méthylrique fondant à 44-45°.

Les mélanges de ces substances, soit avec l'acide ricinique, soit avec son éther méthylrique, ne subissent aucune dépression de leur température de fusion, ce qui est une bonne preuve de leur identité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions en série cyclohexanique. L'aptitude migratrice du radical migrateur est influencée par sa position dans l'espace.* Note ⁽²⁾ de M. M. TIFFENEAU et M^{lle} B. TCHOUBAR, présentée par M. A. Béhal.

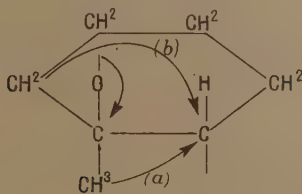
Dans de nombreuses transpositions moléculaires qui ont été décrites jusqu'ici par l'un de nous au cours de réactions diverses, comportant soit la déshydratation des α -glycols, soit la déshalogénéation de leurs halo-hydrines ou encore l'isomérisation des époxydes correspondants, il a maintes fois été constaté que ces réactions qui, le plus souvent, fournissent un seul produit de transposition, conduisent parfois à deux produits transposés résultant de ce que les deux radicaux susceptibles d'émigrer peuvent se déplacer simultanément.

On admet dans ce cas que les aptitudes migratrices des radicaux envisagés sont sinon sensiblement égales, du moins pas assez différentes pour que l'une des migra-

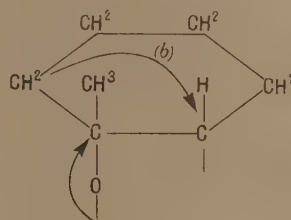
⁽¹⁾ C. G. TOMECKO et ROGER ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 522-530; A. D. GRÜN et WALTER CZERNY, *Ber. d. chem. Ges.*, 59, 1926, p. 54. Ces derniers indiquent 51-51°, 5.

⁽²⁾ Séance du 9 juillet 1934.

tions puisse être exclusive. Sans doute, ce que l'on appelle aptitudes migratrices des radicaux et que l'on déduit des données statistiques ne saurait constituer une propriété intrinsèque et rigoureusement constante des radicaux. L'expérience montre, en effet, que ces aptitudes migratrices dépendent non seulement de la nature des radicaux envisagés, mais aussi des conditions réactionnelles (réactif employé, température de la réaction, etc.).



Migration simultanée
de CH_2 et de CH_3
(prépondérance de cette dernière).



Migration exclusive de CH_2
 CH_3 placé au-dessus du plan
du cycle ne peut émigrer.

Formule des chlorhydrines.	Modes d'obtention des chlorhydrines.	Constantes des chlorhydrines.	Produits de leur déshalogénéation magnésienne.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	I a. IMgCH_3 sur la chlorocyclohexanone I b. Chlorurée (ClOH) sur le méthylcyclohexène	Eb. = $75-76^\circ/14^{\text{mm}}$ $\text{N}_D^{20} = 1,4792$ $\text{D}_4^{20} = 1,0934$ Eb. = $87-88^\circ/14^{\text{mm}}$ $\text{N}_D^{20} = 1,4858$ $\text{D}_4^{20} = 1,100$	Méthyl-2-cyclohexanone ⁽¹⁾ (prépondérante) et acétyl-cyclopentane Acétylecyclopentane
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	II a. IMgCH_3 sur chloro-2-méthyl-4-cyclohexanone-1 II b. Chlorurée (ClOH) sur le diméthyl-1-4-cyclohexène-1	Eb. = $92-94^\circ/17^{\text{mm}}$ $\text{N}_D^{20} = 1,4771$ $\text{D}_4^{20} = 1,0611$ Eb. = $101-102^\circ/18^{\text{mm}}$ $\text{N}_D^{20} = 1,4801$ $\text{D}_4^{20} = 1,0663$	Diméthyl-2,4-cyclohexanone ⁽²⁾ (prépondérante) et méthyl-3-acétyl-1-cyclopentane ⁽²⁾ Méthyl-3-acétyl-1-cyclopentane
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	III a. IMgCH_3 sur la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone-1 liquide III b. IMgCH_3 sur la chloro-2-méthyl-5-cyclohexanone-1 cristallisée	Eb. = $88-90^\circ/14-15^{\text{mm}}$ $\text{N}_D^{20} = 1,4795$ $\text{D}_4^{20} = 1,0699$ Eb. = $83-84^\circ/13-14^{\text{mm}}$ $\text{N}_D^{20} = 1,4741$ $\text{D}_4^{20} = 1,0506$	Diméthyl-2,5-cyclohexanone-1 (prépondérante) et méthyl-3-acétyl-1-cyclopentane-1 Méthyl-3-acétyl-1-cyclopentane

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 941.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1040.

A ces diverses causes qui sont susceptibles d'influencer le sens des phénomènes de migration de radicaux, nous pouvons aujourd'hui en ajouter une nouvelle qui ne s'applique qu'aux dérivés *cis* et *trans* en série cyclanique et qui résulte de la position relative que les radicaux migrants occupent dans l'espace. On conçoit en effet que dans l'un des cas (*cis* ou *trans*) la position soit favorable à la migration d'un des radicaux et défavorable dans l'autre. C'est précisément ce que nous avons constaté au cours de la déshalogénéation magnésienne de trois paires de chlorhydrines présentant l'isomérisme *cis* et *trans* et rassemblées dans le tableau ci-dessus.

Dans les deux premières paires (I et II) les isomères *a* ont été obtenus par action de IMgCH_3 sur les cétones chlorées correspondantes et les deux autres (*b*) par fixation de ClOH sur les carbures éthyléniques correspondants au moyen de la chlorurée. Dans la troisième paire (III) les deux isomères ont été obtenus par action de IMgCH_3 sur les deux cétones chlorées : l'une, liquide, a fourni l'isomère *a*, l'autre, cristallisée, l'isomère *b*.

Il est intéressant de noter que seules les trois chlorhydrines (I *b*, II *b* et III *b*) conduisent à un produit unique avec raccourcissement de cycle alors que les trois autres I *a*, II *a*, et III *a* conduisent à un mélange des deux cétones transposées possibles dans lequel prédomine la cétone sans raccourcissement de cycle (migration prépondérante du CH_2). Cette particularité peut tenir, soit à ce que les chlorhydrines *b* sont mélangées d'un peu de chlorhydrine *a*, soit que les chlorhydrines *b* donnent lieu par leur déshalogénéation magnésienne à la formation des deux produits transposés, celui provenant de la migration du méthyle et sans raccourcissement de cycle étant toujours prépondérant.

Quoi qu'il en soit, ce qu'il faut retenir de ces faits, c'est que dans les chlorhydrines *b* la migration du méthyle se trouve empêchée sans doute par suite de la position défavorable de ce radical.

Conclusions. — L'étude de la déshalogénéation magnésienne de trois paires *cis-trans* de chlorhydrines dérivées du méthyl-1 et du méthyl-4-cyclohexanediol a montré que dans chacune des formes isomériques la transposition s'oriente d'une manière différente. Avec l'une des formes, il y a obtention exclusive d'acétylecyclopentane ou de méthylacétylecyclopentane, c'est-à-dire migration d'un chaînon cyclique CH_2 avec raccourcissement du cycle, tandis qu'avec l'autre forme on obtient, à côté d'un peu de dérivé cyclopentanique, une quantité importante de méthylcyclohexanone sans raccourcissement de cycle, c'est-à-dire par migration prépondérante du méthyle.

Les aptitudes migratrices respectives du méthyle et du chaînon CH_2 sont donc influencées par leur position dans l'espace.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation du Δ -1-méthylcyclohexène par l'anhydride sélénieux*. Note (1) de M. EDMOND URION, présentée par M. Delépine.

Depuis les premières publications de Riley et de ses collaborateurs, on a beaucoup utilisé l'anhydride sélénieux comme agent de synthèse par oxydation. Tout récemment, M. Dupont a appliqué le procédé au pinène (2). Je me suis adressé à un carbure de constitution plus simple, le méthylcyclohexène.

Il a été préparé en déshydratant par l'acide oxalique en solution aqueuse à 10 pour 100 le méthylcyclohexanol obtenu par condensation du bromure de méthylmagnésium avec la cyclohexanone. Ce carbure ($E_{760} = 110-111^\circ$) s'obtient ainsi avec un rendement de 80 pour 100 par rapport à la cyclohexanone. Son spectre Raman comporte une seule raie éthylénique à 1674 cm^{-1} , c'est un composé rigoureusement exempt d'isomère.

L'oxydation est réalisée par chauffage du carbure avec moitié de son poids d'anhydride sélénieux préalablement dissous. Elle intéresse le groupe CH^2 en α par rapport à la double liaison et situé du même côté que le substituant CH^3 .

La nature des produits d'oxydation dépend du solvant : en général, c'est un dérivé de l'alcool (I) qui représente la fraction essentielle, il se fait avec un rendement de 30 à 40 pour 100, mais est toujours mélangé d'une faible proportion de la cétone (II) :




C'est le cas pour l'oxydation en milieu alcoolique ou acétique, où les produits principaux sont respectivement l'éther oxyde éthylique et l'acétate de l'alcool (I). En solution dans l'eau, on obtient bien un mélange de l'alcool (I) et de la cétone (II), mais la cétone y domine très nettement (90 pour 100). Le rendement global est ici assez faible.

Voici quelques composés définis isolés à l'état pur :


(1) Séance du 9 juillet 1934.

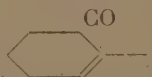
(2) DUPONT, ZACHAREWICZ et DULOU, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1699.

Acétate de méthylcyclohexényle : . — L'oxydation du carbure par SeO^2 dissous dans l'acide acétique permet de le préparer avec un rendement de 40 pour 100. Par agitation avec du bisulfite, on le débarrasse des traces de cétone qui l'accompagnent.

Constantes : $E_{25} = 84^\circ$; $d_4^{25} = 0,975$; $n_D^{25} = 1,4645$.

Son spectre Raman présente deux raies éthyléniques : 1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) et 1729 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Méthylcyclohexénol, soit . — La saponification de l'acétate précédent conduit au méthylcyclohexénol : $E_{18} = 80^\circ$; $d_4^{22} = 0,962$; $n_D^{22} = 1,4855$. RM trouvée : 33,39; RM théorique : 33,38. Il s'additionne avec le brome et donne naissance à un bromure cristallisé, $F = 75^\circ$. Son spectre Raman comporte une seule raie éthylénique à 1670 cm^{-1} .

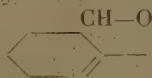
Méthylcyclohexénone, soit . — L'oxydation chromique en milieu acétique conduit à une méthylcyclohexénone : $E_{16} = 69-70^\circ$; $E_{700} = 178-179^\circ$; $d_4^{22} = 0,965$; $n_D^{22} = 1,4820$. RM trouvée : 32,49; RM théorique : 31,87; $\Delta\text{RM} = 0,6$.

Sur le spectre Raman apparaissent deux raies éthyléniques fortes : l'une large à $1670 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$), l'autre fine à 1639 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$).

L'intensité de l'effet Raman, et l'abaissement des fréquences observées d'une part, l'exaltation de la réfraction moléculaire d'autre part, confirment la conjugaison des doubles liaisons dans la molécule.

Cette méthylcyclohexénone avait déjà été signalée par Wallach ⁽¹⁾. Les constantes que j'ai déterminées sont identiques aux siennes. J'ai retrouvé également deux composés cristallisés déjà connus : une oxime fondant à $62-63^\circ$ et une semicarbazone dont la fusion, à $208-210^\circ$, est accompagnée de décomposition.

L'identité de la cétone que j'ai obtenue, avec celle de Wallach, me permet de préciser le point d'attaque de la molécule de méthylcyclohexène lors de l'oxydation par SeO^2 .

Éthoxy-méthylcyclohexène, soit . — C'est le produit principal de l'oxydation en milieu alcoolique, il se fait avec un rendement

⁽¹⁾ *Zentralblatt*, 1, 1903, p. 329.

de 30 pour 100 environ. Régénéré de sa combinaison cristallisée avec l'acide ferrocyanhydrique, il a les constantes : $E_{1\%} = 61-62^\circ$; $d_4^{21} = 0,887$; $n_D^{21} = 1,4550$; RM trouvée : 42,82; RM théorique : 42,74. Son spectre Raman révèle une seule raie éthylénique à 1673 cm^{-1} .

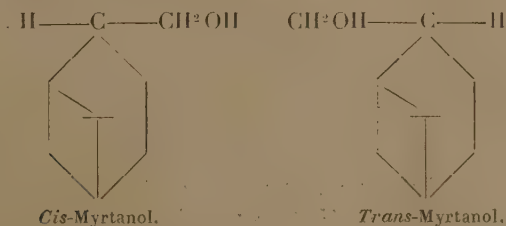
Dans l'étude précédente, l'effet Raman a joué le rôle d'un auxiliaire précieux : soit comme criterium de pureté, soit comme méthode d'analyse des mélanges. Il a été déterminé, sur ces composés, par M. Piaux qui publiera ultérieurement les spectres complets.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomères cis et trans du myrtanol*. Note.⁽¹⁾
de MM. **GEORGES DUPONT** et **WITOLD ZACHAREWICZ**, présentée
par M. Delépine.

Nous avons montré ⁽²⁾ que l'oxydation du pinène par l'anhydride sélénieux conduit à un mélange de myrténol et de myrténal.

Nous précisons ici que ces produits sont accompagnés de proportions assez fortes d'un carbure $C^{10}H^{14}$, ayant le squelette du pinène mais avec deux doubles liaisons, carbure dont nous poursuivons l'étude.

Nous avons signalé incidemment que l'hydrogénation catalytique du myrténol nous a permis d'obtenir l'alcool saturé correspondant : le *myrtanol*. La configuration stéréochimique de cet alcool fait prévoir l'existence de deux isomères correspondant aux positions respectives *cis* et *trans* du groupement $-\text{CH}^2\text{OH}$ et du pont par rapport au noyau hexagonal, isomères que l'on peut représenter schématiquement par les deux formules



Cis-Myrtanol.

Trans-Myrtanol.

Dans le présent travail nous allons montrer comment nous avons pu obtenir ces isomères et les distinguer. Provisoirement nous les désignerons sous les noms de *myrtanol* et *iso-myrtanol*.

(¹) Séance du 9 juillet 1934.

(²) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1699.

Iso-myrtanol. — Nous avons pu obtenir un premier isomère par l'hydrogénation catalytique, soit du myrténol, soit du myrténal, à l'aide du noir de platine (d'Adams).

Les caractéristiques de cet alcool sont les suivantes :

d-isomyrtanol, à partir du *d*-myrténal ($[\alpha]_D = +19^\circ, 77$); $E_{20} = 122^\circ$; $d_{20}^{19} = 0,9769$; $n_D^{25} = 1,4900$; $[\alpha]_D = +20^\circ, 67$; à partir du *d*-myrténol ($[\alpha]_D = +44^\circ, 11$); $E_{14} = 113-113^\circ, 8$; $d_0^0 = 0,9830$; $n_D^{25} = 1,4896$; $[\alpha]_D = +18^\circ, 0$. *l-isomyrtanol* du *l*-myrténol ($[\alpha]_D = -42^\circ, 73$); $d_{20}^{20} = 0,9803$; $n_D^{25} = 1,4925$; $[\alpha]_D = -24^\circ, 48$. Éther phtalique acide, act. : F. $124,5-125^\circ, 5$; $[\alpha]_D = -5^\circ, 6$; inact. F. $126,5-127^\circ, 5$. Éther acétique-*d* : $E_{26} = 132,5-133^\circ, 5$; $d_0^0 = 1,0012$; $n_D^{20} = 1,4703$; $[\alpha]_D = +15^\circ, 30$.

Myrtanol. — Un deuxième isomère a été obtenu en hydrogénant le myrténol par le sodium et purifiant le produit obtenu par l'éther phtalique.

41^g de myrténol ont été traités dans 100^{cm}³ de xylène par 18^g de sodium. Le sodium non attaqué a été détruit par addition progressive d'alcool. On traite finalement par l'eau; la couche xylénique, après séchage, a été chauffée 6 heures à 140° avec 39^g d'anhydride phtalique. Les traitements classiques nous ont conduit à 35^g, 5 d'éther phtalique qui, par saponification, nous a donné 12^g de myrtanol :

l-myrtanol : $E_{22} = 126,5-127^\circ, 5$; $d_0^0 = 0,9858$; $n_D^{25} = 1,4898$; $[\alpha]_D = -26^\circ, 06$. — *i-myrtanol* : $E_{19} = 122-123^\circ$; $d_0^0 = 0,9859$; $n_D^{25} = 1,4894$. — éther phtalique acide : actif F. $108,5-109^\circ$; $[\alpha]_D = -15^\circ, 0$; inactif F. $114,5-116^\circ$. — éther acétique *l* : $E_{19} = 127,5-128^\circ, 5$; $d_0^0 = 1,0017$; $n_D^{20} = 1,4700$; $[\alpha]_D = -21^\circ, 51$.

Spectres Raman. — Si l'on met à part les points de fusion des éthers phtaliques, les caractéristiques précédentes paraissent tout à fait insuffisantes pour permettre de distinguer les produits obtenus et d'affirmer qu'ils constituent des isomères distincts et purs.

Au contraire, les spectres Raman précisent sans ambiguïté la nature distincte de ces deux produits.

Iso-myrtanol : 355 (f. 2); 616-626 (f. 6); 653-66 (f. 5); 771-96 (b. 3); 819 (n. 5); 861 (n. 10); 937 (f. 4); 961 (b. 3); 1008 (f. 3); 1021-46 (b. 10); 1084 (a. n. 4); 1157 (f. 4); 1182-91 (b. 3); 1211 (f. 2); 1233 (f. 4); 1445-81 (b. 10).

Myrtanol. — 368 (f. 2); 379 (f. 2); 535 (f. 2); 549 (f. 1); 663 (an. 5); 676 (an. 3); 792 (an. 3); 802 (an. 3); 821 (an. 1); 857 (an. 8); 877 (f. 3); 906 (f. 2); 937-58 (b. 4); 992 (an. 4); 1046 (n. 6); 1100 (an. 3); 1141-69 (b. 3); 1196-1213 (b. 3); 1234 (f. 3); 1263 (f. 3); 1287 (f. 3); 1446 (an. 8); 1460 (an. 8).

Acétate d'isomyrtanyle. — 621 (n. 3); 666 (f. 1); 821 (f. 2); 859 (an. 4); 939 (f. 1); 957 (f. 1); 1024-46 (b. 3); 1085 (an. 3); 1159 (an. 4); 1190 (an. 3); 1238 (b. 1); 1444-83 (b. 8); 1746 (an. 1).

Acétate de myrtanyle. — 387 (an. 2); 530 (f. 2); 550 (f. 1); 646 (an. 4); 664-78 (f. 3); 788-804 (b. 3); 821 (an. 2); 841-62 (f. 4); 914 (f. 2); 938-58 (b. 4); 997 (an. 3);

1047 (an. 4); 1109 (an. 3); 1149 (f. 2); 1169 (f. 2); 1199 (f. 2); 1213 (an. 2); 1236 (an. 2); 1266 (an. 2); 1293 (f. 2); 1315 (b. 2); 1444 (an. 5); 1460 (an. 5); 1747 (an. 3).

L'étude de ces spectres nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° les deux alcools obtenus par nous, l'un par hydrogénation catalytique, l'autre par l'action hydrogénante du sodium, sont deux variétés isomériques très nettement différentes et d'ailleurs pures. Elles doivent correspondre aux deux isomères prévus par la théorie.

2° si l'on compare les spectres des alcools à ceux de leurs éthers, on constate que, si l'on met à part la raie 1747 qui appartient au radical acétyle, les spectres de l'acétate d'isomyrtanyle et celui de l'alcool correspondant sont pratiquement identiques.

Au contraire des différences notables (longueurs d'ondes en chiffres gras dans le spectre de l'acétate) apparaissent entre le spectre du myrtanol et celui de son acétate.

Par similitude avec ce que nous avons constaté dans les cas analogues (isobornéol et bornéol par exemple) nous croyons pouvoir conclure *que l'isomyrtanol correspond à la forme cis tandis que le myrtanol correspond à la forme trans.*

Bien que le phénomène soit différent, puisque l'isomérisie est créée ici par l'hydrogénation de la double liaison, nos conclusions sont à rapprocher des résultats obtenus par les Vavon ⁽¹⁾ dans l'hydrogénation de la tétrahydrocarvone. Par le platine il obtient le carvomentol *cis*, par le sodium le carvomentol *trans*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la polymérisation de l'acétylène sous l'influence de la chaleur. Sur un hydrocarbure gazeux jaune : le chlorène.*

Note ⁽²⁾ de MM. **GEORGES MIGNONAC** et **ERWIN DITZ**, présentée par M. Paul Sabatier.

Berthelot a indiqué que la chaleur peut agir sur l'acétylène : 1° en le décomposant en carbone et hydrogène; 2° en le transformant, par polymérisation, en benzène et en une série de carbures aromatiques identiques à ceux du goudron de houille.

Depuis, la polymérisation thermique de l'acétylène a été fréquemment

(1) *Bull. Soc. chim.*, 53, 1933, p. 1125.

(2) Séance du 23 juillet 1934.

étudiée; mais la plupart des expérimentateurs ont eu pour but de réaliser, à partir de l'acétylène, la synthèse des carbures aromatiques. Pour cela ils ont surtout cherché à préciser les conditions de températures les plus favorables à cette transformation et aussi l'influence catalytique de certaines substances.

Nous nous sommes proposé de mettre en évidence les premiers termes de la polymérisation pour en étudier le mécanisme et pour comparer l'action de la chaleur à celle de l'effluve.

Zelinsky ⁽¹⁾ avait trouvé dans les produits de la polymérisation thermique un carbure acétylénique C^4H^2 qu'il avait identifié avec le diacétylène de Baeyer, mais dans la suite la formation de ce carbure fut mis en doute ⁽²⁾.

L'un de nous a montré, avec M. Vanier de Saint-Aunay ⁽³⁾, que l'acétylène peut conduire par polymérisation au moyen de l'effluve à des carbures acétyléniques C^6H^6 isomères du benzène et établi, dans ce cas, le mécanisme de la condensation de l'acétylène.

Nous avons repris l'étude de l'action de la chaleur sur l'acétylène en réalisant, comme dans la polymérisation électrique, l'évacuation immédiate des produits formés et leur condensation à basse température.

L'acétylène purifié avec soin est dirigé dans un tube de quartz de 5^{mm} de diamètre intérieur, chauffé électriquement et maintenu à une température voisine de 750°. La vitesse du courant gazeux est de l'ordre de 1 mètre à la seconde. A la sortie du tube les gaz sont immédiatement dirigés dans une série de condenseurs maintenus à — 70°, puis repris par une pompe de circulation et renvoyés dans le tube de quartz; des voluménomètres permettent de mesurer à chaque instant la quantité d'acétylène transformé et la vitesse de polymérisation.

Dans ces conditions la polymérisation est la réaction dominante; la décomposition en carbone et hydrogène n'atteint pas 1/1000^e de l'acétylène polymérisé. On recueille dans les condenseurs un liquide coloré en jaune renfermant une forte proportion de benzène, mais dont on peut séparer, par fractionnement, d'abord de l'acétylène, puis un carbure gazeux de point d'ébullition beaucoup plus élevé ($E_b + 7^\circ$). Ce dernier possède les caractères d'un carbure acétylénique, donne avec le réactif cuprique un pré-

⁽¹⁾ N. ZELINSKY, *Ber. d. Dtsch. chem. Ges.*, 57, 1924, p. 264.

⁽²⁾ F. G. MULLER, *Helv. chim. Acta.*, 8, 1925, p. 826.

⁽³⁾ G. MIGNONAC et VANIER DE SAINT-AUNAY, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 959.

cipité jaune orangé, précipite en blanc le réactif de Béhal et est entièrement absorbable par le réactif de Lebeau. Les combustions eudiométriques nous conduisent à le considérer comme un dimère de l'acétylène de formule C^4H^4 . Ce carbure est stable à l'état gazeux; il conduit, par refroidissement, à un liquide incolore qui, après 15 jours n'a pas manifesté des signes d'altération.

Mais en poussant plus loin le fractionnement et surtout en traitant le mélange de carbures peu de temps après sa formation, nous avons pu isoler un autre dimère de l'acétylène, C^4H^4 , qui possède le caractère remarquable d'être jaune à l'état gazeux. Cette coloration apparaît déjà dans les cloches à gaz, nous avons pu l'observer beaucoup plus nettement en introduisant le gaz dans un tube de 1 mètre; vu sous cette épaisseur il apparaît *jaune verdâtre comme le chlore*. En raison de cette parfaite analogie de coloration nous le désignons sous le nom de *chlorène*, ce qui indique, en outre, son caractère de carbure non saturé.

Le chlorène réagit sur les réactifs des carbures acétyléniques, est entièrement absorbable par le réactif cuprique avec lequel il donne un précipité jaune d'or. Par refroidissement, il conduit à un liquide verdâtre (¹).

Le chlorène n'est pas indéfiniment stable. Si on l'abandonne, même en tube scellé, il perd peu à peu sa coloration et paraît donner le premier carbure C^4H^4 incolore.

CRISTALLOGRAPHIE. — Étude des figures de corrosion du verre.

Note (²) de M. JEAN HERBERT.

Leydolt (1852), puis Zirkel (1863) et Wheterill (1866) (³) attirent l'attention sur les figures de corrosion à *forme géométrique* rappelant celles que l'on observe sur les faces des cristaux corrodés et que l'on obtient en attaquant le verre par l'acide fluorhydrique. Cette observation les conduisit

(¹) Nous n'avons pu déterminer exactement le point d'ébullition du carbure coloré parce que nous l'avons toujours obtenu mélangé à son isomère incolore. Nous pouvons indiquer cependant qu'il bout un peu plus haut que ce dernier.

(²) Séance du 16 juillet 1934.

(³) LEYDOLT, *Comptes rendus*, 34, 1852, p. 565; DAUBRÉE, *Observations sur le métamorphisme*, p. 13 (Paris, 1858); ZIRKEL, *Sitzungsber. der Wien. Ak.*, 47, 1863, p. 226; WHETERILL, *Silliman Am. J.*, 40, 1866, p. 16; WYROUBOFF, *Bull. Soc. Min.*, 2, 1879, p. 213; JACKSON et RICH, *Soc. Chem. ind.*, 59, 1901, p. 555.

à considérer le verre comme une matière hétérogène formée de deux substances, l'une cristalline enrobée dans l'autre, amorphe. Daubrée (1858) et Wyruboff (1879) (*loc. cit.*) constatèrent que ces figures de corrosion ne sont que l'empreinte des cristaux de fluosilicates et réfutèrent cette opinion.

Se proposant de reprendre le problème de la constitution du verre en utilisant cette observation, Jackson et Rich (1901) (*loc. cit.*) publièrent un Mémoire où ils indiquent que les figures de corrosion n'apparaissent pas toujours, ils laissèrent ce fait sans explication et ne formulèrent aucune conclusion définitive.

Nous avons cherché à expliquer le mécanisme suivant lequel se produisent ces figures de corrosion dont le faciès change avec le mode d'attaque, et n'ont rien de commun avec celles qui se forment lorsqu'on attaque des cristaux avec un réactif approprié. Quand on les examine, on est frappé de leur ressemblance avec les cristaux de fluosilicate de sodium et de calcium, mais alors que ces derniers ont une action sur la lumière polarisée, puisqu'ils n'appartiennent pas au système cubique, les figures de corrosion sont toujours inactives. D'ailleurs nous avons obtenu des figures de corrosion ayant la forme des cristaux de fluosilicate de calcium en déposant des cristaux de ce sel sur une lame d'un verre ne contenant pas de calcium que l'on soumettait à l'action des vapeurs d'acide fluorhydrique. Comme on pouvait s'y attendre pour une même température et une même concentration des vapeurs d'acide fluorhydrique, la perte de poids est proportionnelle au temps : en 3 minutes, 6,5; en 15 minutes, 32^{mg},5, soit $5 \times 6,4$. Il est plus intéressant encore de constater que si l'on pénètre dans le verre à la même profondeur, les dimensions des figures de corrosion croissent avec le temps. Le dispositif expérimental adopté est très simple : il consiste à poser une lame de verre sur un creuset de platine maintenu à température constante par une plaque chauffante électrique, la lame de verre est pesée avant et après chaque attaque suivie de lavage.

La composition chimique du verre a une influence prépondérante, car pour avoir des figures de corrosion, il faut des sels qui cristallisent bien, c'est-à-dire des fluosilicates répondant à des conditions de solubilité bien déterminées. L'influence de la composition du bain de corrosion n'a pas une importance moindre, car la forme des cristaux qui se déposent sur le verre dépend de la concentration et de l'acidité du milieu. L'acide fluosilicique se forme dès que l'acide fluorhydrique est en contact avec le verre. En effet, ayant déposé une goutte d'une solution saturée de fluorure de sodium sur du verre, nous avons ajouté une trace d'acide fluorhydrique sous

l'objectif du microscope et des cristaux de fluosilicate de sodium sont apparus immédiatement. La réaction



est réversible, la teneur en calcium de la phase liquide dépend donc de la concentration en HF et en SiF^6H^2 .

Lorsqu'on attaque un verre calcosodique par une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, la solution reste limpide quelques instants, puis elle se trouble par suite de la précipitation du fluorure de calcium comme l'indique la réaction indiquée plus haut. La solution contient alors un peu de fluosilicate de calcium et de sodium et du fluorure de sodium. Analyse du précipité : $\text{CaO} = 63^{\text{mg}}$; $\text{Na}^2\text{O} = 2,3$. Analyse de la solution : $\text{CaO} = 2^{\text{mg}},4$; $\text{Na}^2\text{O} = 49^{\text{mg}}$.

Par la suite la concentration en acide fluorhydrique devient de plus en plus faible, alors que celle de l'acide fluosilicique est croissante et le CaF^2 se redissout. Les cristaux de fluosilicate de sodium se déposent les premiers sous forme de prismes hexagonaux reposant sur la face *m* ou *p* suivant la concentration du milieu. Le fluosilicate de calcium cristallise ensuite sous forme d'aiguilles. Les figures de corrosion dans ce cas se présentent sous forme d'étoile à six branches, empreinte des cristaux de fluosilicate de sodium. Les formes des cristaux fluosilicate de calcium n'apparaissent pas, car la solution n'était plus corrosive lorsqu'ils se sont déposés. Le rapport $\text{CaO}/\text{Na}^2\text{O}$ est le même dans les produits de l'attaque et dans le verre.

Quand on attaque le verre par les vapeurs d'acide fluorhydrique les figures de corrosion ont un aspect différent, elles ressemblent aux cristaux de fluosilicate de calcium. Ce fait s'explique par le fait que dans ces conditions la concentration en acide fluosilicique est beaucoup plus grande, et l'on est en présence d'une solution concentrée de fluosilicate de sodium et de calcium. En observant la cristallisation au microscope, on constate que les sels se déposent presque simultanément, seul le fluosilicate de calcium est dans de bonnes conditions pour donner de beaux cristaux.

Contrairement à ce qu'indique Leydolt la vitesse du refroidissement du verre n'a aucune influence sur la forme des figures de corrosion.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des îles Canaries, considérée dans ses rapports avec le problème de l'Atlantide.* Note ⁽¹⁾ de M. G. DENIZOT.

Les îles éparses dans l'Atlantique moyen ont souvent été prises pour les sommités d'un ancien continent, reliant plus au moins directement l'Afrique occidentale à l'Amérique, et dont l'effondrement aurait été assez tardif pour se trouver enregistré dans les traditions que nous a transmises Platon.

Ces îles sont essentiellement constituées d'épanchements volcaniques tertiaires et quaternaires : cependant à Fuerteventura et aux îles du Cap Vert, le socle est représenté par des schistes et calcaires métamorphiques. On distingue une masse éruptive ancienne, trachy-phonolitique, où s'intercalent des conglomérats miocènes; puis, après de grands ravinelements, des laves basiques avec projections surtout pliocènes; enfin une phase quaternaire, avec édification du Pic de Teide et des éruptions historiques ⁽²⁾.

1. Les relations avec le Miocène marin, non seulement aux Canaries, mais aussi à Madère, où ce Miocène monte à plus de 400^m, et aux Açores, prouvent l'importance des éruptions sous-marines et le régime océanique, vers le second tiers de l'ère tertiaire, de la partie correspondante de l'Atlantique. Il y a eu depuis de grandes déformations, mais de sens divers et, pour les cas reconnus, dans le sens du relèvement.

2. Le Quaternaire marin est connu, à la Grande Canarie : Lyell l'a décrit à Las Palmas, où le niveau pouvait atteindre 30^m, avec des coquilles actuelles et quelques émigrées comme *Strombus bubonius* ⁽³⁾.

J'ai reconnu un autre gisement à Agaete, nord-ouest de l'île, dans un cailloutis recouvrant et remaniant les laves basiques récentes suivant un niveau voisin de 80^m, avec *Pectunculus violascens*, *Pecten Jacobaeus*, *Chlamys pes-felis*, *Lima squamosa*, *Astarte castanea*, *Venus verrucosa*, *V. multilamella*, *Turbo rugosus*, *Columbella rustica*, *Ranella levigata*, *Conus mediterraneus*.

Le Quaternaire marin a été observé aussi à l'île de la Palma, par Von Fritsch ⁽⁴⁾, entre 6 et 13^m; et à Ténériffe par Navarro. Il existe aux îles du Cap Vert, comme sur les côtes africaines.

⁽¹⁾ Séance du 16 juillet 1934.

⁽²⁾ Voir C. GAGEL, *Die Mittelatlantischen Vulkaninseln*, in *Handb. reg. Geol.*, VII-10, 1910; F. NAVARRO, *XIV^e Congr. géol. intern.*, Madrid, 1926, Exc. A-7; M^{me} JÉRÉMINE, *Bull. Soc. fr. Minéral.*, 56, 1933, p. 189. L'indication du Crétacé aux Canaries a été reconnue inexacte (NAVARRO, *Comptes rendus*, 163, 1917, p. 796).

⁽³⁾ *Éléments de Géologie*, 6^e édition française, 2, p. 393.

⁽⁴⁾ *Zeitsch. Deutsch. Geol. Ges.*, 14, 1862, p. 547.

3. Les Canaries ont des côtes ordinairement escarpées : pourtant, ces îles sont entourées de larges socles continentaux. La courbe — 120^m est refoulée jusqu'à 7^{km} au large de Gran Canaria et de La Gomera; elle réunit Fuerteventura et Lanzarote avec leurs flots en une seule île allongée devant la côte africaine, elle-même considérablement accrue. Cependant les fonds voisins vont à 3000^m.

4. La morphologie apparaît des plus nettes : Gran Canaria et La Goméra, dans leur forme grossièrement circulaire, se présentent comme des coupoles surbaissées culminant à 1950^m et à 1375^m, et dont la bordure est tranchée à pic sur le littoral. Elles sont découpées par de profonds ravins ou « barrancos » séparés par des crêtes aiguës : ces crêtes tombent à pic sur la mer, alors que les barrancos débouchent sur des échan-crures insignifiantes. A Ténérife, on observe souvent, en outre, des vallons suspendus sur les falaises. Enfin, les cailloutis de thalwegs ne prennent de l'épaisseur, et limitée à quelques mètres, qu'aux débouchés mêmes. Toutes ces dispositions sont antérieures à un affaissement qui, dans des territoires aussi profondément sculptés, auraient créé des ingressions marines dans des barrancos où la courbe + 100^m pénètre parfois sur plusieurs kilomètres. Car alors ces ingressions auraient été marquées, soit par des golfes longs et étroits, soit par d'épais comblements fluvio-marins.

L'ensemble de ces observations atteste une grande permanence, incompatible avec les effondrements très récents de l'ordre de 4000^m, que réclame la théorie de l'Atlantide.

Les observations d'ordre biologique n'atteignent pas cette conclusion : elles établissent surtout des affinités avec le Pliocène de l'Europe occidentale ⁽¹⁾, et la flore en particulier, comme l'a montré J. Pitard, offre un endémisme très prononcé. Beaucoup d'espèces communes avec l'Afrique ou l'Amérique sont imputables à des transports accidentels, par les Algues circulant en mer, par les Oiseaux, par l'Homme lui-même. Si d'anciennes liaisons paraissent certaines au cours du Tertiaire, rien n'implique leur persistance au cours du Quaternaire, et surtout au seuil de l'Histoire.

Ainsi, la submersion des territoires atlantiques était déjà accomplie vers le milieu du Tertiaire : ensuite, l'accumulation des produits volcaniques a reconstitué des terres émergées, dont les relations ont été par moments faciles avec le continent africain. Mais ces relations ont cessé de bonne heure : l'Homme n'a sans doute pas été témoin de leur suppression violente, mais seulement de phénomènes volcaniques grandioses comme l'édification du Pic de Teide. Il a été victime d'éruptions qui se sont poursuivies jusqu'à nos jours, et ceci suffit à expliquer les légendes.

(1) L. GERMAIN, *Ann. Géogr.*, 22, n° 123, du 15 mai 1913; *Comptes rendus* 153, 1911, p. 1035.

GÉOLOGIE. — *Sur les ruptures des Chaînes Provençales aux confins des Régions varoises septentrionale et orientale.* Note ⁽¹⁾ de M. ANTONIN LANQUINE, présentée par M. Charles Jacob.

Comme je l'ai montré ⁽²⁾, il convient de considérer comme autochtones les terrains secondaires ondulés et plissés qui encadrent la vallée du Verdon au sud de Castellane. Des faciès provençaux intéressent spécialement le Jurassique et m'ont fait employer le vocable « régions varoises » pour des contrées subalpines où les caractères varois sont prédominants.

Quelques-uns des accidents transversaux qui affectent ces séries ondulées sont particulièrement apparents aux environs de Jabron et de Comps. Ils entraînent généralement des surplombs topographiques du Jurassique supérieur, au-dessus de l'Éocrétacé et du Cénomanién, localement déprimés, ce qui a pu faire croire à des recouvrements et à des fragments de nappe. L'analyse des intersections ne permet pas une telle interprétation.

1° L'une de ces brusques dénivellations apparaît dans la petite clue du Jabron, au sud-est de Brenon. Il n'y a pas, en ce point, un Néojurassique accompagné d'un Éocrétacé en fenêtre *sous* un autre Jurassique supérieur flottant ⁽³⁾. Une observation attentive des contacts montre que le Portlandien entaillé par le torrent au niveau du Pont aux Barres fait corps avec le Portlandien qui surplombe la rive droite. L'Éocrétacé du thalweg le couvre normalement et se trouve affecté d'un petit repli synclinal qui n'intéresse que le bord sud du Jurassique. Quant aux Calcaires blancs du Signal de Clare qui dominent le Néocomien de la rive gauche, ils surgissent simplement. Tout le long du contact, les bancs du complexe Hauterivien-Barrémien subverticaux sont plaqués contre les bancs portlandiens. Nulle part il ne peut être question de chevauchement de ces derniers. D'ailleurs, au Nord, l'ensemble plonge périclinalement sous le Cénomanién de la Baraque et, au Sud-Est, sous le Barrémien des Granges.

2° Une semblable disposition n'intéresse que les bancs du Portlandien rompus de part et d'autre du défilé de l'Artuby, dans le petit massif de Mountadoua. Au contraire, sur le versant sud-ouest, au-dessus du hameau

⁽¹⁾ Séance du 2 juillet 1934.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 2189, et 199, 1934, p. 217.

⁽³⁾ W. KILIAN, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 4^e série, 25, 1925, p. 25.

d'Endosse, le même Néojurassique, entouré d'Éocrétacé, plonge périclinalement sous le Cénomanién.

3° Une autre dénivellation transversale borde à l'Est le Jurassique supérieur qui surplombe le grand vallon crétacé N-S suivi par la route de Comps à Jabron au delà du Col de la Croux. La surrection prend, en quelques points, une allure légèrement chevauchante mais, d'une façon constante, les couches éocrétacées sont très redressées au contact d'un Portlandien subvertical. Et ce Portlandien forme un dôme allongé qui s'enfonce au Sud, à l'Ouest et au Nord sous sa couverture néocomienne normale.

4° Le même Portlandien se prolonge jusqu'à Comps et, immédiatement au sud du village, est affecté de deux ruptures parallèles dirigées NE-SW, le long desquelles, sur le bord ouest d'un Éocrétacé subvertical au contact et déprimé, les Calcaires Blancs surgissent avec de remarquables miroirs et une brèche de friction très nette.

5° Plus à l'Est, un étroit chenal NW-SE entame les hauts plateaux jurassiques étalés au delà de Comps. Il est occupé, dans sa partie médiane, par des dépôts détritiques tertiaires et, sur ses bords, par des marno-calcaires néocrétacés très redressés contre un Portlandien faisant saillie de part et d'autre de la dépression. Aucun recouvrement n'apparaît au contact qui semble marquer une zone effondrée entre deux surplombs de Calcaires Blancs. D'ailleurs, la surrection de ces derniers s'atténue au Nord où l'on constate leur enfouissement régulier sous le Barrémien et le Cénomanién de la vallée de l'Artuby.

6° Au nord de Bargème et de la Bastide, les saillies du Portlandien qui accidentent, toujours transversalement, les montagnes de Brouis et de la Chens sont du même type. Il n'y a pas de « fenêtre », sous le Jurassique, montrant un substratum de Lutétien lacustre et de Néocrétacé dans la dépression des Mayons.

Quant aux ruptures longitudinales qui ont entraîné les chevauchements plus ou moins marqués vers le Sud des Chaines Provençales dans les régions en question, elles ont plus d'importance et leur attribution à des mouvements alpins demeure évidente. Précisons cependant que ces répercussions ont morcelé un ensemble autochtone, précédemment plissé, cette orogénèse antérieure, de sens provençal, n'ayant donc provoqué aucune formation de nappe ni de digitations frontales. Quelques refoulements vers le Sud s'accompagnent d'une mylonitisation dans les contacts anormaux ainsi déterminés, en particulier dans le chaînon du Mousteyret, au nord de Malamaire. Mais ces affleurements de Néojurassique et d'Éocrétacé broyés n'impliquent

aucun chevauchement de longue distance. L'exemple de ce chaînon est net, à cet égard, avec son abaissement d'axe vers l'Ouest et son ennoyage régulier et périphérique sous le Cénomanién de La Bâtie. Enracinement qui devra être retenu pour une prochaine révision des hypothèses tectoniques émises sur le prolongement vers l'Est des Chaînes Provençales considérées. Il semble acquis, dès maintenant, que, là encore, une notion d'autochtonie se substituera à celle de grands déplacements tangentiels d'origine méditerranéenne.

Reste le contraste des faciès entre les régions étudiées et leur bordure alpine. J'en ai indiqué jadis les démarcations, spécialement pour le Jurasique. Il n'y a pas lieu de les modifier. Rappelons qu'au nord immédiat de Castellane, les faciès alpins apparaissent dans la chaîne de la Blache dont l'axe NW-SE subit un remarquable abaissement dans la dépression de La Palud et dont le bord WSW et S chevauche les séries provençales de Saint-Vincent et de Destourbes. Mais une donnée se dégage des observations que j'ai résumées : les limites de faciès des séries provençales ne sont pas des limites tectoniques.

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Les enregistrements d'atmosphériques à Tamanrasset (Hoggar) au cours de l'Année polaire.* Note ⁽¹⁾ de MM. R. FAILLETTAZ et R. BUREAU, transmise par M. Ch. Maurain.

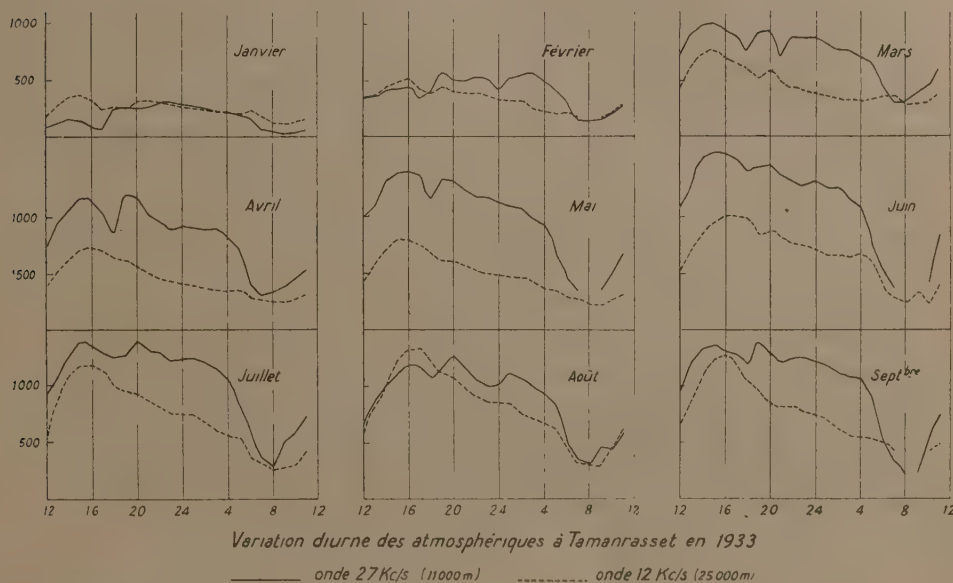
Des enregistrements continus d'atmosphériques ont été effectués de janvier à septembre 1933 à Tamanrasset (22°,45'N; 5°E) par la mission française de l'*Année polaire* sur les ondes de 27 Kc/s (11 000^m) et de 12 Kc/s (25 000^m).

Le seuil au delà duquel les enregistreurs comptaient le nombre d'atmosphériques a été maintenu fixe pendant toute cette période grâce à un étalonnage quotidien. Un système démultiplicateur précédant les relais permettait de n'enregistrer qu'un atmosphérique sur deux, cinq ou dix et de rester dans les limites de fonctionnement correct de l'inscripteur tout en maintenant constante la sensibilité des amplificateurs et en conservant aux courbes leur valeur comparative.

(1) Séance du 16 juillet 1934.

La figure ci-dessous donne la variation diurne moyenne mensuelle à Tamanrasset sur les ondes et dans la période considérées.

Variation diurne. — Sur 27 Kc/s s'observent un maximum d'après-midi culminant vers 16^h T. M. G. et un maximum nocturne composé lui-même de deux maxima, le plus élevé étant celui du début de la nuit. Un minimum principal s'étale le matin après une chute assez brutale au lever du Soleil et un minimum assez rapide se creuse au coucher du Soleil. Les maxima de nuit et d'après-midi ont sensiblement la même valeur.



Sur 12 Kc/s, les deux maxima se soudent en un seul qui culmine l'après-midi et un unique minimum apparaît le matin après une chute matinale beaucoup moins brutale que sur 27 Kc/s.

Variation annuelle. — Les maxima s'élèvent quand on se rapproche de l'été. En même temps le minimum du soir (27 Kc/s) tend à se combler et le maximum d'après-midi à l'emporter sur celui de nuit.

Courbes individuelles. — Les exemples sont nombreux de parallélisme total des courbes de Tamanrasset, Tunis, Rabat, Paris. Seules les variations rapides liées aux lever et coucher du Soleil sont décalées en fonction des heures de ceux-ci. Cependant, fait inattendu, la descente observée sur 12 Kc/s au lever du Soleil est souvent synchrone à Paris et Taman-

rasset ⁽¹⁾, malgré les différences sensibles dans l'heure du lever du Soleil.

Explications. — Les parallélismes individuels, l'allure classique des courbes moyennes montrent une prédominance fréquente des atmosphériques provenant de sources lointaines (atmosphériques de propagation) sur ceux provenant de sources proches malgré le voisinage des zones orageuses des tropiques. Ce voisinage se révèle cependant par la disparition progressive en été du minimum du soir, par la prédominance du maximum du début sur celui de la fin de la nuit (27 Kc/s), par celle du maximum d'après-midi (12 Kc/s); il devient manifeste sur des ondes de fréquence plus élevée (1000 et 5000 Kc/s) qui ne recueillent que des atmosphériques provenant de distances modérées.

Perturbations locales. — Les perturbations orageuses locales, assez nombreuses en août et septembre, ont très peu affecté l'allure générale des courbes; il s'agissait vraisemblablement d'orages isolés, formés sur le massif du Hoggar, à quelques centaines de kilomètres à peine de la station. Les décharges qu'ils provoquaient étaient trop peu nombreuses par rapport à l'ensemble de celles provenant de sources lointaines, pour réagir sur la forme des courbes.

En aucune saison, on ne put constater une recrudescence d'activité des atmosphériques au moment des vents de sable qui provoquaient simplement la charge de l'antenne à un potentiel élevé et qui entraînaient des décharges statiques, bien connues déjà dans les réceptions radio-électriques, en particulier au passage de certains cumulonimbus, de tempête de poussière, de chasse-neige, etc.

PHYSIOLOGIE. — *Perfusion de l'intestin et glycolyse.* Note de
MM. F. RATHERY et P. M. DE TRAVERSE, présentée par M. A. Desgrez.

Dans des recherches précédentes nous avons constaté, avec M. Kourilsky et M^{me} Debienné, que le taux de la glycémie du sang porte est toujours plus bas que celui des autres vaisseaux de l'organisme. Nous avons cherché à préciser le rôle de l'intestin sur la glycolyse.

Sans doute, certains auteurs ont admis l'existence d'un pouvoir hypoglycémiant de la sécrétine; Zunz et La Barre ont montré que la sécrétine purifiée était sans action à ce point de vue et ils ont émis l'hypothèse qu'il

(¹) Aucun enregistrement sur cette onde n'a été fait à Tunis, ni à Rabat.

peut exister dans la paroi intestinale un produit hypoglycémiant, soit par lui-même, soit par excitation de la sécrétion insulaire pancréatique. Takacs seul, à notre connaissance, a obtenu des résultats probants chez le chien normal ou dépancréaté aussi bien que sur l'homme diabétique, quelle que soit la voie d'introduction de l'extrait intestinal administré. Il conclut, en concordance avec l'hypothèse émise par Zunz et La Barre, qu'une partie de l'action est due à l'excitation pancréatique et l'autre relève d'une action spécifique.

Nous avons abordé le problème par trois voies différentes :

- a. L'étude des extraits de muqueuse intestinale;
- b. La perfusion de l'intestin;
- c. L'étude des modifications d'un liquide sucré enfermé dans une anse intestinale isolée;
- d. Destruction totale de la muqueuse intestinale et son action sur la glycémie.

Nous rapporterons, dans cette Note, le résumé de nos recherches sur la perfusion de l'intestin.

Technique. — Sans pouvoir insister ici sur les détails, nous signalerons seulement les points principaux :

- a. Exclusion complète d'une anse intestinale d'un chien complètement anesthésié (anse non duodénale);
- b. Perfusion avec un liquide sucré de même teneur en glucose que le plasma sanguin de l'animal;
- c. Lavage avec ce liquide des vaisseaux de l'anse isolée;
- d. Passage successif d'une portion du même liquide sucré, avec dosage du glucose après les divers passages;
- e. Prélèvement témoin du premier liquide de perfusion qui séjourne à l'étuve pendant un temps équivalent à celui de la perfusion totale. Dosage du glucose dans ce liquide.

RÉSULTATS. — *a. Perfusion d'une anse grêle avec un liquide glucosé* (22 chiens). — Nous avons constamment (sauf chez un animal) noté un abaissement de la teneur en glucose des liquides issus de la veine, abaissement d'autant plus marqué que les perfusions étaient plus nombreuses.

Exemples :

	Avant.	1 ^{er} pas.	3 ^e pas.	5 ^e pas.	7 ^e pas.
Anicet.....	1,05	1,00	0,85	0,57	0,42
Tiburce.....	1,25	1,25	1,02	0,87	0,75
Prudent.....	1,45	1,25	1,07		

b. Perfusion d'un segment colique avec un liquide glucosé parallèlement

avec un segment grêle (3 chiens). — Nous avons constamment noté un abaissement de la teneur en glucose légèrement plus fort, il est vrai pour le grêle que pour le côlon.

Voici nos résultats pour la troisième perfusion chez les 3 chiens :

Avant.	Côlon.	Grêle.
1,54	1,27	1,25
0,98	0,64	0,61
1,46	1,28	1,23

c. *Perfusion d'un rein parallèlement avec une anse grêle* (3 chiens). — L'abaissement est toujours moins marqué pour le rein que pour l'intestin grêle :

Avant.	Rein.	Grêle.
0,95	0,75	0,50

d. *Perfusion d'une anse grêle et d'un rein avec un liquide sucré additionné ou non d'insuline* (6 chiens). — Pour l'intestin grêle, l'adjonction d'insuline paraît augmenter la chute de la teneur en glucose :

Avant.	Sans insuline.	Avec insuline.
1,07.....	0,78	0,50
0,68.....	0,57	0,52
0,75.....	0,62	0,52

Pour le rein, l'addition d'insuline paraît sans action :

Avant.	Sans insuline.	Avec insuline.
0,82.....	0,75	0,75
1,60.....	1,37	1,45

Conclusion. — La perfusion d'un liquide sucré dans les vaisseaux de l'intestin grêle (le duodénum excepté) au niveau d'une anse exclue, détermine une chute de la teneur en glucose. Cette chute se retrouve au niveau du côlon, elle est moins marquée dans ce dernier.

L'adjonction d'insuline au liquide de perfusion paraît favoriser la glycolyse (toutes réserves faites sur le petit nombre d'expériences effectuées à ce point de vue).

La perfusion du rein donne également des baisses de glucose mais beaucoup plus faibles. D'autre part l'adjonction d'insuline paraît ici sans effet.

ÉLECTROPHYSIOLOGIE. — *Variations extemporanées de la chronaxie sous l'influence de la douleur provoquée dans le rhumatisme chronique.* Note de **M. GEORGES BOURGUIGNON**, transmise par M. d'Arsonval.

A la suite de mes travaux sur les variations de la chronaxie d'origine humorale dans la tétanie et l'hyperparathyroïdie, j'ai recherché s'il y avait ou non des variations d'origine semblable dans le rhumatisme chronique chez des malades qu'on m'avait adressés pour examen électrique.

Les résultats des premiers examens furent en apparence contradictoires. Sur quatre malades, la chronaxie était normale chez les uns, augmentée ou diminuée chez les autres, variable même d'un jour à l'autre chez un même sujet.

Seul, l'un de ces malades, qui était immobilisé au lit par ankylose du genou et des hanches avec atrophie réflexe, avait une chronaxie doublée au membre inférieur des deux côtés.

Chez tous ces malades, la calcémie était normale ou à peine modifiée. Il ressortait donc de ces examens qu'il n'y avait aucun rapport entre la calcémie et les variations de la chronaxie. Seul, le malade, qui avait une ankylose complète, avait une augmentation systématique des points moteurs des muscles agissant sur les articulations ankylosées, suivant la loi des *répercussions*.

Plus tard, en examinant en mars 1933 une malade chez qui la chronaxie du biceps droit variait d'un jour à l'autre, je constatai que les jours où la chronaxie était le plus augmentée, la malade souffrait beaucoup, tandis qu'elle souffrait beaucoup moins les jours où la chronaxie était plus voisine de la normale. Il semblait donc que les variations de la chronaxie étaient en rapport avec les variations d'intensité de la douleur. Aussi, le 6 mai 1933, je fis l'expérience suivante : ce jour, où la malade souffrait peu, le fléchisseur superficiel du troisième doigt droit avait une chronaxie normale (0°, 22). L'avant-bras fut alors placé dans une position douloureuse (pronation forcée) : immédiatement la chronaxie doubla de valeur (0°, 44). En remettant ensuite l'avant-bras dans une position *non douloureuse*, la chronaxie reprit sa valeur normale.

Cette expérience fut répétée ensuite chez trois autres malades : elle donna les mêmes résultats.

Je me suis assuré que la position elle-même n'était pour rien dans les

variations, car la chronaxie était la même dans toutes les positions, pourvu qu'il n'y eût pas de douleur. J'ai d'ailleurs constaté le même fait chez l'Homme normal, lorsque, dans le changement de position, on évite d'étirer les muscles.

De ces faits, on peut donc tirer les conclusions suivantes :

1° Dans le rhumatisme chronique, il n'y a aucune variation de la chronaxie d'origine humorale;

2° Quand il y a de l'atrophie musculaire réflexe, on observe l'augmentation de la chronaxie par répercussion, comme dans toutes les atrophies réflexes;

3° Toute position douloureuse fait augmenter ou diminuer instantanément la chronaxie des muscles du segment maintenu en position douloureuse : *c'est un exemple de plus de l'action des centres sur la chronaxie que j'ai démontré pour la première fois en 1921.*

Une conséquence pratique de ce fait est qu'il faut éviter aux malades atteints de rhumatisme chronique toute position et tout mouvement capables de provoquer de la douleur.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Dispersion rotatoire des sérums de lapins normaux et syphilitiques.* Note (1) de M. MLADEN PAIĆ, présentée par M. G. Urbain.

D'après P. Rondoni (2) le pouvoir rotatoire des sérums humains donnant la réaction de Bordet-Wassermann serait en général d'environ 30 pour 100 supérieur à celui des sérums ne donnant pas cette réaction. Ainsi la mesure du pouvoir rotatoire des sérums pourrait peut-être permettre le séro-diagnostic de la syphilis. Il nous a paru intéressant de reprendre ces recherches en étudiant la dispersion rotatoire des sérums des lapins normaux et syphilitiques.

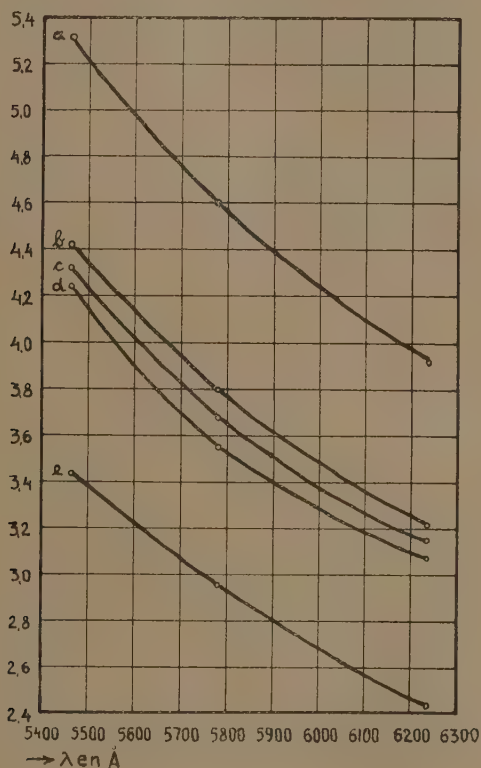
Pour obtenir des sérums syphilitiques donnant la réaction de Meiniche positive (dans le cas des lapins cette réaction est plus caractéristique que celle de Bordet-Wassermann), M. Vaisman a inoculé aux lapins, par voie sous-scrotale, la souche Truffi. Tous les animaux présentaient un chancre. Avant la saignée, les lapins étaient à jeun depuis au moins 12 heures.

(1) Séance du 23 juillet 1934.

(2) P. RONDONI, *Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Ther.*, 34, 1922, p. 416.

Seuls les sérums parfaitement clairs après centrifugation et exempts de traces visibles d'hémoglobine ont été utilisés.

Le pouvoir rotatoire a été déterminé pour la raie verte (5461 \AA), jaune (5780 \AA) et rouge (6234 \AA) de l'arc à mercure. Le tube d'observa-



tion avait 10^{cm} de longueur. Les déterminations ont été faites à la température du laboratoire, sans emploi d'un thermostat. Celui-ci est superflu, car, d'après les recherches de Lecomte du Noüy (¹), que nous avons pu confirmer, le coefficient de température du pouvoir rotatoire du sérum entre 10 et 60° C. est négligeable.

Sur la figure est représenté l'angle α , dont le plan de polarisation est tourné, en fonction de la longueur d'onde. Le pouvoir rotatoire des sérums

(¹) P. LECOMTE DU NOÛY, *Ann. de l'Institut Pasteur*, 43, 1929, p. 749.

est toujours lévogyre. La courbe *d* présente la valeur moyenne de la dispersion rotatoire de 14 sérums normaux, la courbe *b* la valeur moyenne de 15 sérums syphilitiques. Les courbes *a* et *b* sont des extrêmes observés et elles correspondent aux sérums syphilitiques. La courbe *c* est la moyenne de tous les sérums observés.

La moyenne des pouvoirs rotatoires des sérums syphilitiques est à 7 pour 100 près identique à celle des sérums normaux. Cet écart est négligeable si l'on considère la différence notable des valeurs extrêmes observées et le nombre restreint de sérums examinés. D'autre part, la nature chimique des substances optiquement actives des sérums (surtout protéines) est la même pour les sérums syphilitiques et les sérums normaux ⁽¹⁾, car les courbes respectives de dispersion rotatoire sont sensiblement de même forme, obéissant aux équations

$$\alpha_{5780} - \alpha_{6234} = 0,53 \pm 0,06,$$

$$\alpha_{5461} - \alpha_{5780} = 0,64 \pm 0,08.$$

Le pouvoir rotatoire α_m des sérums des lapins en fonction de la longueur d'onde λ (courbe *c*) peut être exprimé par l'équation empirique

$$\alpha_m = 50,56 - 1,455 \cdot 10^{-2} \lambda + 1,115 \cdot 10^{-6} \lambda^2,$$

valable entre 6234 et 5461 Å. La courbe *c* contient la valeur de α_m calculée pour la raie D du sodium (5893 Å).

Pour les sérums des lapins nous n'avons donc pas pu confirmer les résultats de Rondoni, car la comparaison de nos courbes montre qu'il n'y a pas de différence notable, ni du point de vue qualitatif, ni du point de vue quantitatif, entre la dispersion rotatoire des sérums normaux et syphilitiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'origine du déficit d'azote des cultures microbiennes aérobies*. Note de MM. MAURICE LEMOIGNÉ et ROBERT DESVEAUX, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons démontré antérieurement que, dans des cultures microbiennes aérobies, en milieu peptoné, l'azote total reste constant dans le

(1) M. PAÍĆ, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 286.

premier stade de développement. Mais par la suite, dans certains cas, après des temps variables, on constate un déficit d'azote pouvant atteindre et dépasser 30 pour 100 de l'azote initial ⁽¹⁾.

Nous avons recherché l'origine de ce déficit.

La technique employée ne permet pas de l'attribuer à la volatilisation de l'ammoniaque et l'étude comparative des méthodes de Dumas et de Kjeldahl indique qu'il ne peut tenir à une erreur analytique.

La dénitrification n'intervient pas dans les conditions expérimentales réalisées.

D'autre part, si l'on analyse les travaux qui concernent la décomposition microbienne des protéides, on constate que jamais on n'a trouvé de mécanisme chimique aboutissant à un dégagement d'azote en l'absence de composés oxygénés de cet élément ⁽²⁾. La seule hypothèse vraisemblable que l'on puisse faire est celle de l'oxydation de l'ammoniaque. Elle a été déjà envisagée par divers auteurs et, notamment, par Kaserer au sujet d'une bactérie spécifique ⁽³⁾.

Nous avons cherché si cette hypothèse pouvait être vérifiée par une expérience directe.

Nous avons employé le *Bacillus pyocyaneus* avec le dispositif expérimental décrit antérieurement.

Mais, au lieu de doser simplement l'azote total, nous avons dosé simultanément :

l'azote du liquide après centrifugation (méthode de Kjeldahl);

l'azote ammoniacal du même liquide (distillation dans le vide en présence de magnésie);

le carbone du même liquide par la méthode de Nicloux modifiée par Boivin. Enfin, sur le culot microbien, nous avons dosé l'azote et le carbone. Tous ces dosages ont été faits en double et les résultats ont été concordants.

Dans une première série, l'azote initial était de 79^{mg},6 pour 50^{cm}³ de culture. Les principaux résultats sont réunis dans le tableau suivant :

⁽¹⁾ M. LEMOIGNE et P. DOPFER, *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 160; M. LEMOIGNE, P. DOPFER et R. DESVEAUX, *Bull. Soc. Ch. biol.*, 16, 1934, p. 18.

⁽²⁾ M. LEMOIGNE, *C. R. Soc. Ch. biol.*, 14, 1932, p. 1113.

⁽³⁾ KASERER, *Zeits. angew. Chem.*, 19, 1906, p. 1681.

Jours.	Azote en milligrammes pour 50 ^{cm} ³			Azote pour 100 de l'azote initial		Carbone du CO ² dégagé.
	ammoniacal.	total.	perdu.	ammoniacal.	perdu.	
4....	22,75	79,75	—	28,4	—	57,2
7....	33,45	79,8	—	41,80	—	105,5
14....	43,80	79,5	0,1	55,00	0,12	106,0
22....	47,70	77,8	1,8	59,2	2,0	118,6
28....	48,1	79,4	0,2	60,1	0,25	123
42....	48,7	76,6	3	60,8	3,75	119
104....	40,5	67,5	12,1	50,6	15,2	119,5
175....	30,7	59,2	20,4	38,4	25,0	124

Une autre série, faite dans des conditions expérimentales un peu différentes, nous a donné des résultats de même ordre.

Nous voyons que le pyrocyanique employé était peu actif au début, en ce qui concerne les pertes d'azote. Vers le 42^e jour, il y a un léger déficit de 3 à 4 pour 100 et, après 175 jours, celui-ci a atteint le quart de l'azote initial.

Au début, nous voyons qu'il y a une formation considérable d'ammoniaque et un dégagement intense d'acide carbonique. C'est le phénomène de l'ammonisation avec utilisation des chaînes carbonées des acides aminés. Dans toute cette période, on retrouve la totalité de l'azote initial. Puis, l'azote ammoniacal, après être resté stationnaire, commence à décroître passant de 48^{mg},7 à 30^{mg},7. Or, simultanément, nous constatons le déficit d'azote. La chute de l'azote ammoniacal a été de 18^{mg} entre 42 et 175 jours et, pendant le même temps, la perte d'azote a été de 17,4. Cet azote ammoniacal ne peut passer à l'état organique comme stade intermédiaire, car le dosage du carbone indique qu'il n'y a pas eu de CO² dégagé pendant ce temps.

Conclusions. — Le déficit d'azote observé dans les cultures microbiennes aérobies est dû à une transformation de l'ammoniaque provenant de la décomposition des protides du milieu. Cette transformation ne peut être qu'une oxydation.

MICROBIOLOGIE. — *Sur la filtrabilité du bacille tuberculeux.*Note de M. **HARRY PLOTZ**, transmise par M. F. Mesnil.

A la suite des recherches bien connues de Fontes (1910) sur la filtrabilité du virus tuberculeux, une hypothèse a été émise sur l'existence de deux formes de bacille tuberculeux : forme visible et forme ultramicroscopique, représentant deux stades évolutifs de ce microbe. Un très grand nombre de publications ont été consacrées à ce sujet, qui ont eu pour conséquence d'orienter l'étude des maladies infectieuses dans une voie nouvelle ⁽¹⁾. Aussi la notion actuelle concernant l'ultravirus d'origine microbienne a-t-elle fini par rendre obscurs les rapports entre les microbes visibles et les virus ultramicroscopiques vrais.

Il est à signaler, en outre, que les partisans de l'existence des éléments filtrables du bacille tuberculeux ne sont parvenus à les mettre en évidence qu'à l'aide de souches particulières, et cela sans y réussir d'une manière constante. Les filtrats de cultures de bacille de Koch ou d'organes bacillifères sont considérés comme exempts de germes visibles. Cependant, en injectant de grands volumes de filtrats, on observe, chez le cobaye, l'éclosion d'une maladie bénigne et l'on constate la présence de bacilles acido-résistants dans les ganglions lymphatiques. En d'autres termes, certains éléments filtrables sur les bougies Chamberland L² sembleraient capables de donner naissance à des bacilles typiques, mais en nombre très limité. Ces bacilles, du reste, n'ont pu être cultivés que très rarement.

On voit que la conception de l'ultravirus tuberculeux repose sur l'hypothèse que le filtre Chamberland L² retient nécessairement les bacilles proprement dits et ne laisse passer que des éléments ultramicroscopiques, idée qui m'a toujours paru peu vraisemblable et qui s'est trouvée infirmée par des observations faites au cours de ces trois dernières années.

Sachant que les virus véritables, tels que le virus de la vaccine et celui de la peste aviaire, peuvent être concentrés par électrophorèse (transport des particules chargées vers une électrode), nous avons essayé de concentrer les éléments filtrables par cette méthode.

Les filtrats que nous avons employés ont été préparés pour nous par de Sanctis-Monaldi et par Birkhaug aux laboratoires de la Tuberculose de

(1) Voir VALTIS, *Le Virus tuberculeux*, Paris, 1932.

l'Institut Pasteur, par les méthodes habituelles. Les expériences d'électrophorèse ont été faites en collaboration avec M^{lle} N. Choucroun, avec l'appareil décrit par cet auteur (¹). Chaque essai a porté sur 30^{cm³} de filtrat soumis à un champ (qui a varié de 100 à 10 volts/cm) pendant des durées variant de 1 à 4 heures suivant la conductibilité du milieu. L'appareil était plongé dans un bain froid, de telle sorte que la température du liquide soumis à l'essai n'a jamais dépassé 30°. Après le passage du courant, on prélevait, aussi bien à l'anode qu'à la cathode, 1^{cm³} de liquide qu'on étalait sur des lames neuves. On recherchait alors la présence de bacilles tuberculeux.

Sur 19 filtrats ainsi traités et examinés, 9 nous ont fourni un résultat positif; nous avons retrouvé des bacilles à l'anode sept fois, une fois à la cathode et une fois aux deux pôles simultanément. Les bacilles sont en nombre très restreint; ils se présentent soit isolés, soit agglomérés en amas de 4 à 15 éléments.

Ces résultats sont d'accord avec ceux qu'ont signalés divers auteurs (²), qui ont mis en évidence la présence des bacilles tuberculeux dans les filtrats après centrifugation rapide.

Avec de Sanctis Monaldi, nous avons inoculé à des cobayes le liquide prélevé, soit à l'anode, soit à la cathode, de 15 filtrats traités comme nous l'avons indiqué, en suivant les indications de Ninni (³). Sur ces filtrats, 8 se sont montrés totalement négatifs, c'est-à-dire que les liquides prélevés à l'anode et à la cathode étaient exempts de bacilles ainsi que les ganglions inoculés. Dans deux cas, des bacilles ont été mis en évidence dans le liquide prélevé au pôle positif, mais rien n'a été trouvé après inoculation. Enfin, dans cinq cas, où nous avons décelé la présence de bacilles soit dans le liquide prélevé à l'anode, soit dans celui prélevé à la cathode, nous avons trouvé également des bacilles dans les ganglions inoculés avec les liquides respectifs.

Ainsi ces expériences montrent que le bacille tuberculeux peut passer à travers le filtre Chamberland L₂. D'autre part, quand ces filtrats ne contiennent pas de bacilles après électrophorèse, on ne trouve pas non plus de bacilles dans les ganglions des cobayes inoculés avec ces filtrats. Par contre, lorsque dans un filtrat, nous sommes parvenus à déceler la présence de bacilles, nous les

(¹) *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 777.

(²) B. MARTOATMODJO, *Thèse*, Leiden, 1931; WALKER et SWEENEY, *Journ. Infect. Diseases*, 54, 1934, p. 182.

(³) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 597.

avons également retrouvés dans les ganglions inoculés avec ce filtrat, sauf dans deux cas.

Comment se fait-il que certains bacilles traversent le filtre ? Et comment expliquer ce fait que les bacilles qui ont traversé le filtre provoquent une maladie bénigne, lorsqu'on les inocule aux animaux ?

Étant donné qu'on suppose que la filtrabilité est en relation directe avec la charge des particules, on devait penser que les bacilles qui traversent le filtre portent une charge moindre que ceux qui sont arrêtés.

Pour répondre à ces diverses questions, nous avons entrepris, avec M^{lle} Choucroun (¹), une étude sur la charge de quatre souches dissociées du bacille tuberculeux, variétés R et S. Cette étude a montré des différences très grandes de mobilité dans le champ électrique, entre les individus bacillaires d'une même suspension, certains bacilles, *en très petit nombre*, ayant des mobilités nettement plus petites, c'est-à-dire une électrisation beaucoup plus faible ; on s'explique ainsi, en accord avec la supposition précédente, que des bacilles traversent le filtre et qu'ils soient en très petit nombre.

En ce qui concerne l'avirulence des bacilles qui ont traversé le filtre, on pourrait également l'expliquer par les résultats trouvés (¹) avec les variétés R (virulente) et S (moins virulente) indiquant que l'électrisation est plus faible quand la virulence est moins grande.

Les faits qui viennent d'être résumés expliquent, nous semble-t-il, l'origine véritable de ce que l'on désigne sous le nom d'ultravirus tuberculeux.

HISTOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Étude de l'action toxique des cations sur les cellules de divers organes cultivés in vitro.* Note de MM. CHARLES SANNIÉ et JEAN VERNE, présentée par M. A. Desgrez.

Nous avons poursuivi l'étude de l'action toxique des chlorures métalliques sur les éléments cellulaires de divers organes cultivés *in vitro*.

Nos recherches ont porté plus particulièrement sur le rein, le foie et le tissu nerveux.

Le protocole expérimental fut, à quelques détails près, semblable à celui que nous avons déjà exposé (²).

(¹) *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 165.

(²) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 15, 1933, p. 1026.

Dans le tableau suivant, qui condense les résultats obtenus, nous avons rappelé, dans la première colonne (A), les concentrations toxiques pour les fibroblastes du cœur de l'embryon du poulet, concentrations provoquant l'arrêt de l'émigration des cellules cultivées en milieu plasma et jus embryonnaire. La colonne B se rapporte aux concentrations limites ainsi définies pour les fibroblastes propres de l'organe étudié. La colonne C indique ces concentrations pour les cellules épithéliales spécifiques du même organe.

Pour le tissu nerveux, la colonne B correspond aux cellules granuleuses que l'on observe dans les cultures de ce tissu *in vitro*, C à la croissance des axones à partir des neuroblastes.

Sels.	Foie.			Rein.		Tissu nerveux.	
	A. N/.	B. N/.	C. N/.	B. N/.	C. N/.	B. N/.	C. N/.
Pb Cl ²	300	300	1500	450	3000	750	1000
Hg Cl ²	30000	30000	60000	40000	60000	40000	>60000
Cu Cl ²	4500	7500	15000	7500	30000	8000	10000
Tl Cl.....	1200	1200	1800	1800	3600	4800	2000
Zn Cl ²	4500	4500	6000	3000	3000	6000	6000-7000
Ni Cl ²	1500	2250	3000	1750	1750	2250	3000
Co Cl ²	1500	2250	3000	1750	1750	2250	3000
Mn Cl ²	120	180	240	180	240	180	180
Cd Cl ²	18000	18000	30000	24000	30000	18000	24000
UO ² Cl ²	500	600	1800	1200	1500	600	1200
Ba Cl ²	150	150	150	150	150	225	300
Ca Cl ²	22,5	22,5	30	22,5	60	30	60
Sr Cl ²	120	150	150	120	120	120	150
Mg Cl ²	22,5	22,5-30	22,5-30	30	30	30	30
NH ⁺ Cl.....	150	150	300	150	150	150 rien	300 normal
K Cl.....	22,5-30	22,5-30	22,5-30	22,5-30	22,5-30	30	30
Rb Cl.....	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	30	30
Cs Cl.....	22,5	30	30	30	30	30	30
Li Cl.....	30	30	30	30	30	30	30

Ainsi, les cellules du foie, du rein et du tissu nerveux, cultivées *in vitro*, présentent une sensibilité spécifique à l'action toxique des sels métalliques étudiés.

Cette sensibilité peut s'exprimer sous forme d'un ou plusieurs coefficients mettant en valeur la toxicité spécifique des sels pour les fibroblastes d'un organe ou pour des cellules fonctionnelles.

L'épithélium rénal se montre particulièrement sensible au plomb et au cuivre, l'épithélium hépatique au zinc, au cobalt et au nickel. Pour le tissu nerveux, il convient de signaler la faible toxicité du thallium vis-à-vis de la croissance de l'axone.

Les sensibilités spécifiques se retrouvent pour tous les chlorures des métaux lourds, elles disparaissent pour les sels des métaux alcalino-terreux et alcalins dont les concentrations toxiques, voisines de celles choisies pour les fibroblastes, sont du même ordre pour les divers tissus.

Vis-à-vis des sels de métaux lourds, les fibroblastes présentent, d'un organe à l'autre, une sensibilité différente, ce qui est un nouvel argument en faveur de la spécificité de ces éléments.

La séance est levée à 15^h40^m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 26 mars 1934.)

Note de MM. *L. Hackspill, A.-P. Rollet et Lauffenburger*, Sur la double décomposition entre le nitrate d'ammonium et le chlorure de sodium en présence ou non d'ammoniac :

Page 1233, ligne 3, *au lieu de* 100^g d'eau, lire 1000^g d'eau; ligne 14, *au lieu de* 1000^g d'eau, lire 1000^{cm}³ de solution.

(Séance du 9 juillet 1934.)

Note de M. *J. P. Arend*, Relations entre la structure originelle de la phase dispersée des sols originels et la transformation cristalline et métasomatique des sédiments :

Page 157, ligne 13, *lire* Les vitesses d'association entre granules alcalino-terreux étant minima sous l'effet du potentiel d'oxydation et maxima sous l'effet du potentiel de réduction.